



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

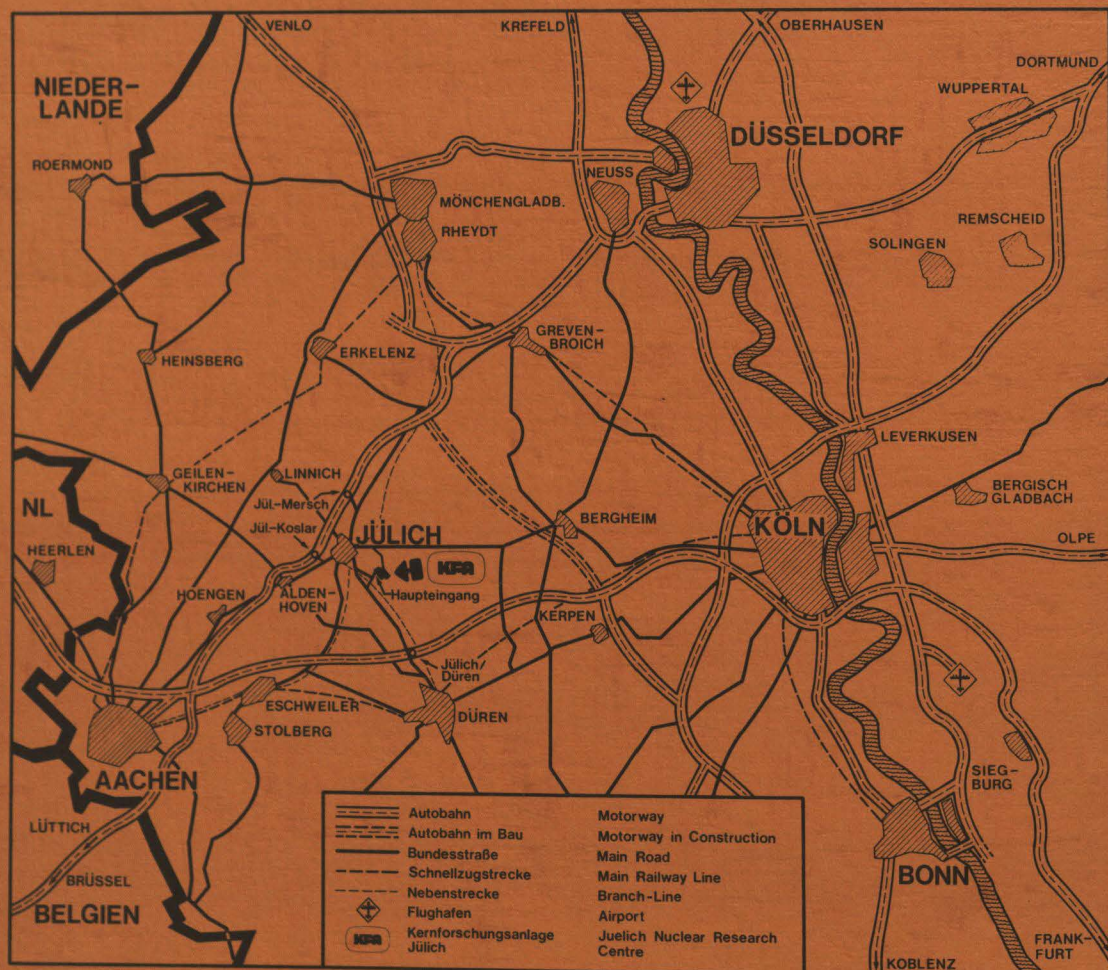
**Untersuchung von Wasserstoff
und Wasser auf Brennstoffzellen-
katalysatoren und Aluminiumoxid
mittels Neutronenstreuung**

von

H.-J. Stortnik

**Jül - Spez - 31
Februar 1979**

ISSN 0343-7639



Als Manuskript gedruckt

Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 31
 Institut für Festkörperforschung Jül - Spez - 31

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Untersuchung von Wasserstoff und Wasser auf Brennstoffzellen- katalysatoren und Aluminiumoxid mittels Neutronenstreuung

von

H.-J. Stortnik

D 6 (Diss. Uni. Münster)

Summary

The motion of hydrogen and water adsorbed on Raney-nickel and tungsten carbide has been studied by slow neutron scattering with time-of-flight technique. The data are compared with calculations for different models. The main results are as follows:

Hydrogen chemisorbed on nickel up to one monolayer oscillates synchronously with the surface atoms and besides this there are oscillation of high frequency against the surface. In additional layers hydrogen behaves like on tungsten carbide: the molecules are dissociated but they do not move with the surface of the adsorbens. Nevertheless the surface diffusion is small. Such weaker bonded hydrogen may be important for the catalytic process in the fuel cell. Besides this, the surface diffusion of water on tungsten carbide is important for its catalytic activity.

The second topic of this work is the behaviour of hydrogen adsorbed on alumina, which is different for ortho- and parahydrogen. The measurement cannot be interpreted in terms of a hindered rotation of the molecules; the rotational motion of the molecule is coupled with the motion of its center of mass. Besides this, quasielastic scattering has been observed, which perhaps may not be due to diffusion but a consequence of resonance conversion.

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

	<u>Seite</u>
I Einleitung	1
II Das Flugzeitspektrometer SV5-C	7
1. Spektrometereigenschaften	7
2. Spektrometerelektronik	10
III Probenpräparation	13
1. Reinigung der Oberfläche	13
2. Bestimmung der BET-Oberfläche	14
IV Neutronenstreutheorie für adsorbierten Wasserstoff und Wasser und Verarbeitung der Meßdaten	17
1. Neutronenstreutheorie für adsorbierte Gase	17
a) Flugzeitabbildungsfunktion des Spektrometers	18
b) Rotationszustände des H ₂ -Moleküls und ihre Verknüpfung mit dem Neu- tronenwirkungsquerschnitt	21
c) Gasstreuung und Diffusion	23
d) Oberflächensprungdiffusion	24
e) Rotationsdiffusionsmodell für adsorbiertes Wasser	25
f) Inkohärente unelastische Streuung eines adsorbierten Teilchens: Die Phononenfrequenzverteilung	26
2. Korrekturrechnungen bei der Datenver- arbeitung	28
3. Datendarstellung	32

	<u>Seite</u>
V Brennstoffzellen und Brennstoffzellenkatalysatoren	34
1. Funktionsweise einer Brennstoffzelle	34
2. Neutronenstreuung als Untersuchungsmethode für katalytische Reaktionen	39
VI Wasserstoff und Wasser auf Nickel	41
1. Einführung	41
2. Übersicht über die Messungen an den Nickelproben	42
3. Diskussion der Ergebnisse	45
a) Entgastes Nickel	45
b) Wasserstoff und Wasser auf Raney-Nickel von Villeurbanne	48
c) Wasserstoff auf einem mit Wasserstoff vorbeladenen Raney-Nickel-Katalysator	52
d) Wasserstoff auf graphitunterstütztem Nickel	54
4. Zusammenfassung	56
VII Wasserstoff und Wasser auf Wolframcarbid	58
1. Einführung	58
2. Übersicht über die Messungen an den Wolframcarbidproben	59
3. Diskussion der Ergebnisse	59
a) Entgastes Wolframcarbid	59
b) Wasser auf Wolframcarbid	65
c) Wasserstoff auf den mit Wasser vorbelegten Wolframcarbidkatalysatoren	68
4. Zusammenfassung	71

	<u>Seite</u>
VIII Wasserstoff auf Aluminiumoxid	73
1. Einführung	73
2. Überblick über die Messungen an den Aluminiumoxidproben	73
3. Elastisches Spektrum und Klein- winkelstreuung	76
4. Unelastisches Spektrum und H ₂ -Rotation	80
5. Unelastisches Spektrum und Phononen	80
6. Messungen bei höheren Temperaturen	84
7. Zusammenfassung	87
IX Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse	88
X Anhang	90
XI Literaturverzeichnis	92

Diese Arbeit wurde am Institut für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Stiller, der mir die Anregung zu diesem Thema gab und dessen hilfreichen Ratschläge die Arbeit wesentlich beeinflussten.

Desgleichen danke ich Herrn Dr. R. Stockmeyer, der mich während der Arbeit intensiv betreute und mich bei zahllosen Gelegenheiten mit Rat und Hilfe unterstützte.

Den Herren R. Wagner, D. Glasenapp, R. Joeris und A. Reuters sowie den anderen Mitarbeitern des Instituts danke ich dafür, daß sie zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Für die Bereitstellung eines Teils der Proben danke ich den Herren S. Tennison, B.P. research center Sunbury-on-Thames und R. Fleischmann, AEG-Telefunken-Forschungsinstitut, Frankfurt.

I Einleitung

Trifft ein Molekül auf eine Festkörperoberfläche und wird dort adsorbiert, so kann es mit dem Festkörper entweder eine chemische Reaktion ausführen, d.h. in einen gemeinsamen elektronischen Zustand mit dem Festkörper übergehen, wobei das Molekül häufig in mehrere Bruchstücke zerlegt wird, oder es kann seinen Molekülzustand beibehalten und nur relativ leicht deformiert an die Oberfläche gebunden werden. Im ersten Fall spricht man von Chemisorption, im anderen von Physisorption, wobei es sich hier um die Extremfälle bezüglich der Stärke der Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Gas handelt. Dazwischen gibt es einen fließenden Übergang, der am einfachsten mit der Adsorptionsenergie charakterisiert werden kann. Aber auch anhand von anderen Kriterien wie Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit und deren Temperaturabhängigkeit ist eine Unterscheidung möglich./1/

Für die Untersuchung von Adsorbaten gibt es eine Vielzahl von experimentellen Methoden, die sich nach verschiedenen Gesichtspunkten gliedern lassen. Zunächst kann man makroskopische und mikroskopische Meßverfahren unterscheiden. Mit dem makroskopischen Methoden werden thermodynamische Größen des Gesamtsystems wie Adsorptionswärme und -entropie, Adsorptionsisothermen, spezifische Wärme gemessen. Bei den mikroskopischen Methoden wird die Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und mikroskopischen Sonden wie Wellen oder Teilchen dazu benutzt, Informationen über die Struktur und Dynamik des Adsorbats und damit über die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv zu erhalten. Es gibt eine sehr große Vielfalt von Untersuchungsverfahren, von denen die wichtigsten hier erwähnt werden sollen. /1/2/3/

Eine Klassifizierung der mikroskopischen Methoden zur Einordnung der Neutronenstreuung erfolgt am besten anhand der Art von Information, die man mit der betreffenden Methode über das System gewinnen kann. Einen schnellen Überblick erhält man, wenn man Wellenlänge und Frequenz (bzw. Impuls und Energie) der für die Untersuchung benutzten Strahlung mit den charakteristischen Teilchenabständen und Bewegungsenergien im Adsorbat vergleicht, und die Art der Wechselwirkung zwischen der Sonde und den Adsorbatmolekülen berücksichtigt. Allen Methoden, außer der NMR und der Neutronenstreuung, ist dabei gemeinsam, daß sie an den Hüllenelektronen des Adsorptivs angreifen.

Eine der wichtigsten Methoden ist die Streuung langsamer Elektronen (LEED), die über Coulombkräfte mit dem Adsorbat wechselwirken. Ihre Energie liegt im Bereich der elektronischen Bindungsenergie und ihr Impulsübertrag paßt zu den Abständen der Atome (einige reziproke Angström), so daß mit dieser Methode sowohl Informationen über die Struktur als auch über die Dynamik des Elektronensystems gewonnen werden können. Mit kleineren Energieüberträgen (ELS) können diejenigen Schwingungen des Adsorptivs gemessen werden, deren Polarisationsvektor senkrecht zur Oberfläche steht. Beide Methoden werden an Einkristalloberflächen im Hochvakuum angewandt. Wegen des großen Streuquerschnitts muß für die Auswertung der Reflexintensitäten die dynamische Streutheorie benutzt werden. Die anzuwendenden Rechenprogramme sind zum Teil noch in Entwicklung./4/

In der Ionenstreu-spektroskopie (ISS) erhält man ähnliche Ergebnisse wie bei den LEED-Strukturuntersuchungen, jedoch wird mit den relativ hochenergetischen Ionen (einige keV) eine direkte Abbildung der Oberfläche durchgeführt /5/, wobei die adsorbierten Atome und

Moleküle "Schatten" werfen. Dies macht sich im Energiespektrum der unelastisch gestreuten Ionen bemerkbar, da aufgrund der Stoßgesetze ein fester Zusammenhang zwischen Streuwinkel und Energieübertrag besteht./5/

Strukturuntersuchungen können auch mit Feldionenmikroskopie (FIM) durchgeführt werden /6/. Diese Methode liefert zusätzlich noch die Adsorptionsenergie und Informationen über Oberflächendiffusion. Sie ist immer dann möglich, wenn man vom Adsorbens eine elektrisch leitende Nadelspitze mit einigen 100 Å Krümmungsradius herstellen kann. Hier mißt man allerdings den Zustand des Adsorbats unter dem Einfluß starker elektrischer Felder.

Weiterhin können als Sonde am Adsorbat auch elektromagnetische Wellen verwendet werden, an deren elektrisches Wechselfeld die Elektronenbewegung ankoppelt. Energie- und Impulsübertrag können hier ähnlich günstig wie bei der Elektronenstreuung gewählt werden. Röntgenstrahlung - in letzter Zeit häufig als Synchrotronstrahlung - hat eine geeignete Wellenlänge für Strukturuntersuchungen, und die Feinstruktur der Absorptionskanten geben Auskunft über die Elektronenverteilung eines chemisorbierten Moleküls. Schlägt das Röntgenquant ein Elektron aus dem Adsorbat heraus, das nach Richtung und Energie analysiert werden kann (Photoemissionsspektroskopie, PES), so erhält man weitere Information über den elektronischen Bindungszustand. Geht das verbleibende angeregte Atom oder Molekül unter Aussendung eines weiteren (Auger-) Elektrons in den Grundzustand über, so spricht man von Auger-Elektronenspektroskopie (AES)/7/. Diese Methode wird standardmäßig für die chemische Analyse von Oberflächen benutzt.

Bei Streuung von sichtbarem Licht und Infrarotabsorption ist die Wellenlänge für direkte Strukturaussagen viel zu groß. Statt dessen erhält man in diesem Bereich Informationen über die inneren Schwingungen des Adsorbats.

Falls die Schwingungen, vermittelt durch die Oberfläche, kollektiver Natur sind, betreffen die Informationen ganz kleine Wellenvektoren ($q \approx 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$). Die Auswahlregeln für diese Streuung sind komplizierter als die entsprechenden für den Festkörper; im wesentlichen können jedoch wie bei ELS nur Schwingungen beobachtet werden, deren Dipolmoment eine Komponente senkrecht zur Oberfläche hat.

Erwähnt werden sollen auch die massenspektroskopischen Methoden (SIMS), die sich zum Bestimmen des Dissoziationsgrades des chemisorbierten Moleküls und der Größe der Bruchstücke eignen /2/.

Die einzige Methode neben der Neutronenstreuung, mit der die Bewegung der Atomkerne untersucht werden kann, ist die Magnetische Resonanzmessung (NMR) /8/9/. Sie ist bisher nur an den Protonen von adsorbierten Molekülen durchgeführt worden. Hier mißt man die zeitliche Änderung des Kernspinzustands in einem Magnetfeld nach einer äußeren Störung (magnetische Komponente eines elektromagnetischen Hochfrequenzfeldes). Über die magnetische Dipolwechselwirkung ist diese Zustandsänderung verknüpft mit der Selbstkorrelationsfunktion der Protonenspins im System und zwar T_1 mit ihrer Fourierkomponente bei der Larmorfrequenz und T_2 bei $\omega = 0$. Da die Messung am Ort des Kernspins stattfindet, erhält man ein Integral über alle Fourierkomponenten bezüglich der Ortsabhängigkeit dieser Korrelationsfunktion. Schwierigkeiten bei der Interpretation von T_1 und T_2 ergeben sich dadurch, daß sehr viele Wechselwirkungen zu T_1 und T_2 beitragen können und in diese zwei Relaxationszeiten deshalb sehr viele Systemeigenschaften und damit Modellparameter eingehen. An magnetischen Materialien (z.B. Nickel) können keine NMR-Messungen ausgeführt werden und magnetische Verunreinigungen im ppm-Bereich stören schon die Interpretation von Messungen an Adsorbaten /10/.

Die Streuung thermischer Neutronen ist die einzige Methode, mit der die gesamte Statik und Dynamik der Kernbewegung des Adsorptivs gemessen werden kann, da die Wellenlänge dieser Neutronen im Bereich einiger Ångström liegt, also zu den Atomabständen paßt, und die Energieüberträge in der Größenordnung der thermischen Bewegungsenergien sind. Die gemessene Neutronenstreuintensität ist bei einem kohärenten Streuer die bezüglich der Zeit aber auch bezüglich des Ortes Fourier-Transformierte der Korrelationsfunktion $G(\vec{r}, t)$ und bei einem inkohärenten Streuer ist sie (ähnlich wie bei NMR) die des Selbstkorrelationsanteils $G_s(\vec{r}, t)$ /11/. Man kann somit in der Neutronenstreuung viel mehr Informationen erhalten als bei einem NMR-Experiment. Thermische Neutronen haben allerdings, verglichen mit anderen Strahlungen, nur eine relativ schwache Wechselwirkung mit Materie und sie stehen in Forschungsreaktoren nur mit vergleichsweise geringer Leuchtdichte zur Verfügung. Dies hat eine Reihe von Konsequenzen: Neutronen dringen tief in die Probe ein und werden daher an Adsorbens und Adsorbtiv gestreut. Um ausreichende Zählraten zu erhalten, muß auf die Untersuchung von Einkristalloberflächen verzichtet werden; es kommen praktisch nur Pulverproben mit großer spezifischer Oberfläche in Betracht, und in den meisten Fällen sind aus Intensitätsgründen nur Untersuchungen bei großer Oberflächenbedeckung ($\theta \gtrsim 1$) möglich /12/13/.

In der vorliegenden Arbeit wird die Methode der Neutronenstreuung auf drei verschiedene Adsorbatsysteme angewandt: Chemisorbierter Wasserstoff und Wasser auf Nickel (Kapitel VI), chemisorbierter Wasserstoff und Wasser auf Wolframcarbid (Kapitel VII) und Wasserstoff auf Aluminiumoxid (Kapitel VIII). Die beiden erstgenannten Systeme sind von technischem Interesse, da Nickel und Wolframcarbid bei der anodischen Oxidation von Wasserstoff in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Al_2O_3 ist ebenfalls für großtechnische Anlagen von Bedeutung; das Interesse an diesem System in der vorliegenden Arbeit

beruht jedoch auf der Erfahrung, daß Al_2O_3 mit Erfolg zur Herstellung von reinem ortho- H_2 benutzt werden kann, ohne daß bisher verstanden wurde, warum gerade nur ein bestimmter Katalysator eine gute Ausbeute bringt: Ein Verständnis der bevorzugten o- H_2 Adsorption wird vielleicht ermöglicht durch die Messung der Behinderung der Molekülrotation im adsorbierten Zustand, was mehr vom Standpunkt der Grundlagenforschung aus wichtig ist. Eine Einführung in die spezielle Problematik dieser Systeme wird in den angeführten Kapiteln gegeben. Die Messungen wurden mit dem Flugzeitspektrometer SV5-C am DIDO-Reaktor FRJ2 der Kernforschungsanlage Jülich durchgeführt.

II Der Flugzeitspektrometer SV5-C

1. Spektrometereigenschaften

Eine Prinzipzeichnung des Flugzeitspektrometers SV5-C im DIDO-Reaktor FRJ2 der KFA Jülich ist in Abb. 1 dargestellt /15/. Die Reaktorneutronen werden mit Hilfe einer kalten Quelle (flüssiger Wasserstoff als Moderator) soweit verlangsamt, daß das Maximum ihres Spektrums bei etwa 3 \AA ($4,4 \text{ meV}$) liegt. Aus diesem Strahl wird mit fünf fokussierend angebrachten Graphitkristallen ($\langle 200 \rangle$ Bragg-Reflex) ein monochromatischer Strahl unter etwa 90° Monochromatorwinkel zum Spektrometer reflektiert. Die Wellenlänge kann durch Ändern dieses Winkels und Verschieben des gesamten Spektrometers auf Luftkissenfüßen in engen Grenzen geändert werden; sie war bei den meisten Messungen $4,9 \text{ \AA}$. Das Meßprinzip besteht nun darin, daß dieser Strahl von Neutronen einheitlicher Geschwindigkeit mit Hilfe eines Choppers in kurze Impulse zerhackt wird (die Pause ist etwa 100 mal länger als die Strahlzeit), diese verbleibenden Neutronen dann von der Probe gestreut werden, wobei sie ihre Richtung und Geschwindigkeit ändern und schließlich auf einen Detektor treffen. Wenn man in dem Moment, wenn die Neutronen den Chopper passieren, eine Uhr startet, so kann aus dem Zeitpunkt der Ankunft der Neutronen am Detektor auf ihre Flugzeit und damit auf den Energieübertrag geschlossen werden, den die Neutronen an der Probe erlitten haben. Der für die Messungen benutzte Chopper ist ein Krummschlitzchopper zur Unterdrückung der in höherer Ordnung vom Monochromator reflektierten Neutronen; seine Drehrichtung ist so gewählt, daß die von den fünf Graphitkristallen reflektierten Neutronen (die etwas unterschiedliche Geschwindigkeit haben) etwa gleichzeitig am Probenort ankommen. Die Öffnungszeit des Choppers beträgt $35 \text{ } \mu\text{sec}$ bei 128 Hz Drehzahl.

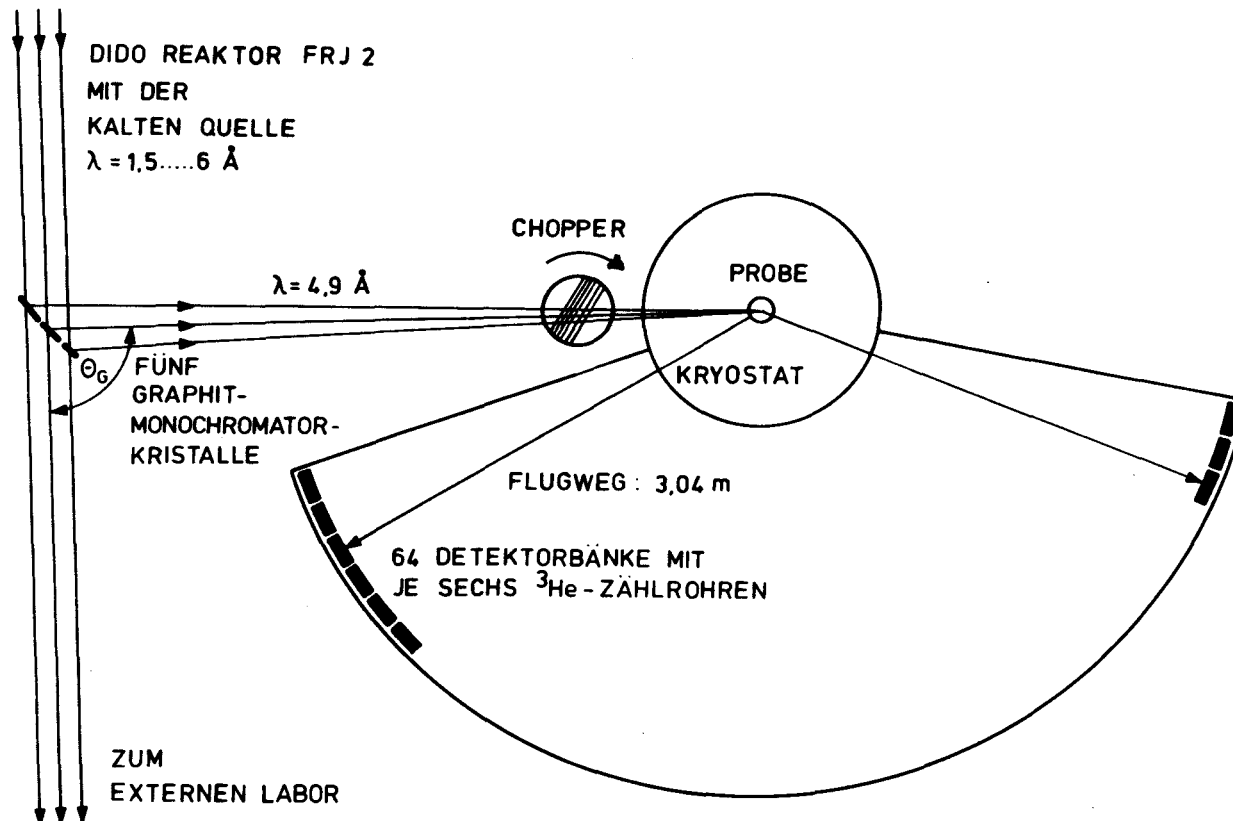


Abb. 1

Die wesentlichen Elemente des Flugzeitspektrometers SV5-C

Im Strahl SV5, der vom Reaktor FRJ2 und der Kalten Quelle kommt, stehen fünf fokussierend angebrachte Graphit-Monochromatorkristalle. Der durchgehende Strahl wird in einem externen Labor für andere Experimente genutzt. Der Chopper im reflektierten monochromatischen Strahl ist ein Krummschlitzchopper: die Krümmung der Bleche und die Drehzahl sind der Fluggeschwindigkeit der Neutronen so angepaßt, daß er nur einmal pro Umdrehung und nur für Neutronen mit $5 \pm 0,5 \text{ \AA}$ Wellenlänge voll öffnet. Am Probenort befindet sich der Kryostat. Nach einem Flugweg von $3,04 \text{ m}$ treffen die Neutronen auf die 64 Detektorbänke, die unter Streuwinkeln zwischen 20° und 160° stehen.

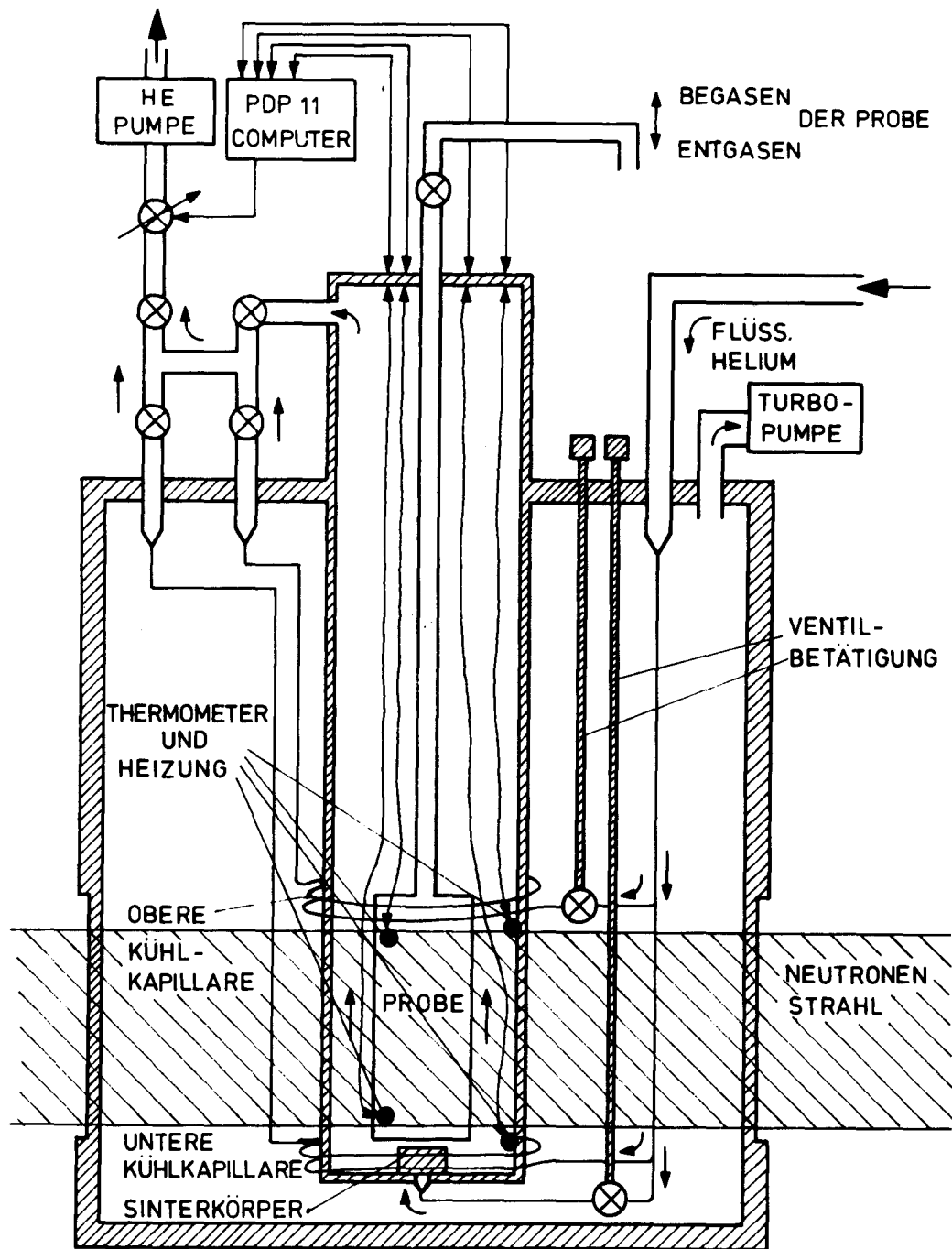


Abb. 2

Prinzipieller Aufbau des Kryostaten

Die zylindrische Probe im Probenbehälter (\varnothing 32 mm, Höhe 12 cm) wird aus 3 Quellen mit kaltem He-Gas gekühlt: im Sinterkörper unter der Probe wird flüssiges He verdampft, das dann an der Probe vorbeistreicht, und außerdem wird das Rohr, in dem dieses He sich befindet, durch zwei He-durchflossene Kapillaren gekühlt. Das Verhältnis der Durchflußmengen kann durch Ventile geregelt werden. Die Temperatur wird vom PDP11/40-Rechner überwacht und geregelt: 2 Thermometer (dicke Punkte) geben ihm Information über die Temperatur der Probe, und zwei weitere über die der Umgebung. Der Rechner kann bei zu hoher Temperatur den He-Durchfluß verstärken und bei zu niedriger Temperatur an der Probe heizen. Neutronenimpulse werden nur registriert, wenn die Temperatur und ihr Gradient in einen vorgegebenen Bereich liegen.

Der Strahl hat am Probenort eine Höhe von 12 cm und eine Breite von 3 cm. Für die Messungen bei tiefen Temperaturen (in dieser Arbeit nur die Messungen an den Aluminiumoxidproben) wird hier ein Heliumdurchflußkryostat montiert, dessen Prinzip in Abb. 2 wiedergegeben ist. Es erfolgt eine getrennte Regelung der Temperatur der Probenumgebung mit Hilfe eines Leybold-Regelgerätes und der Temperatur der Probe selbst mit Hilfe zweier Heizungen. Ziel ist es, möglichst keinen Temperaturgradienten an der doch relativ großen Probe entstehen zu lassen, damit sich keine Unterschiede im Bedeckungsgrad θ des Adsorbats ergeben. Der Temperaturgradient kann immer kleiner als 2 K gehalten werden. Es erfolgt eine Überwachung von Temperatur und -Gradient mit dem angeschlossenen Experimentcomputer PDP 11/40. Der Kryostat ist in das Spektrometer integriert, so daß der gesamte Neutronenflugweg vom Reaktor bis zu den Detektoren evakuiert werden kann.

Die gestreuten Neutronen werden von 64 aus je 6 He^3 -Zählrohren bestehenden Detektorbänken, die unter Streuwinkeln zwischen 20° und 160° angebracht sind, registriert. Die Auflösung $\frac{\Delta E}{E}$ des Spektrometers ist $70 \mu\text{eV}/3,4 \text{ meV} = 2 \%$ für elastische Streuung bei Streuwinkeln, die genügend klein sind, um Flugwegunterschiede in der Probe vernachlässigen zu können.

2. Spektrometerelektronik

Das Spektrometer wird von dem Experimentcomputer PDP 11/40 gesteuert und überwacht. Jedes registrierte Neutron erzeugt im Rechner eine Unterbrechung des laufenden Programms; es wird dann aus dem Streuwinkel und der Flugzeit eine Kernspeicheradresse bestimmt und dort eine 1 hinzuaddiert. Für jeden der 64 Streuwinkel sind 512 Flugzeitkanäle vorgesehen, so daß ein vollständiger Datensatz aus 32768 Datenpunkten besteht.

Außerdem werden eine Reihe von Meßgrößen vom Rechner überwacht: Monitorzählrate, Probentemperatur und Gra-

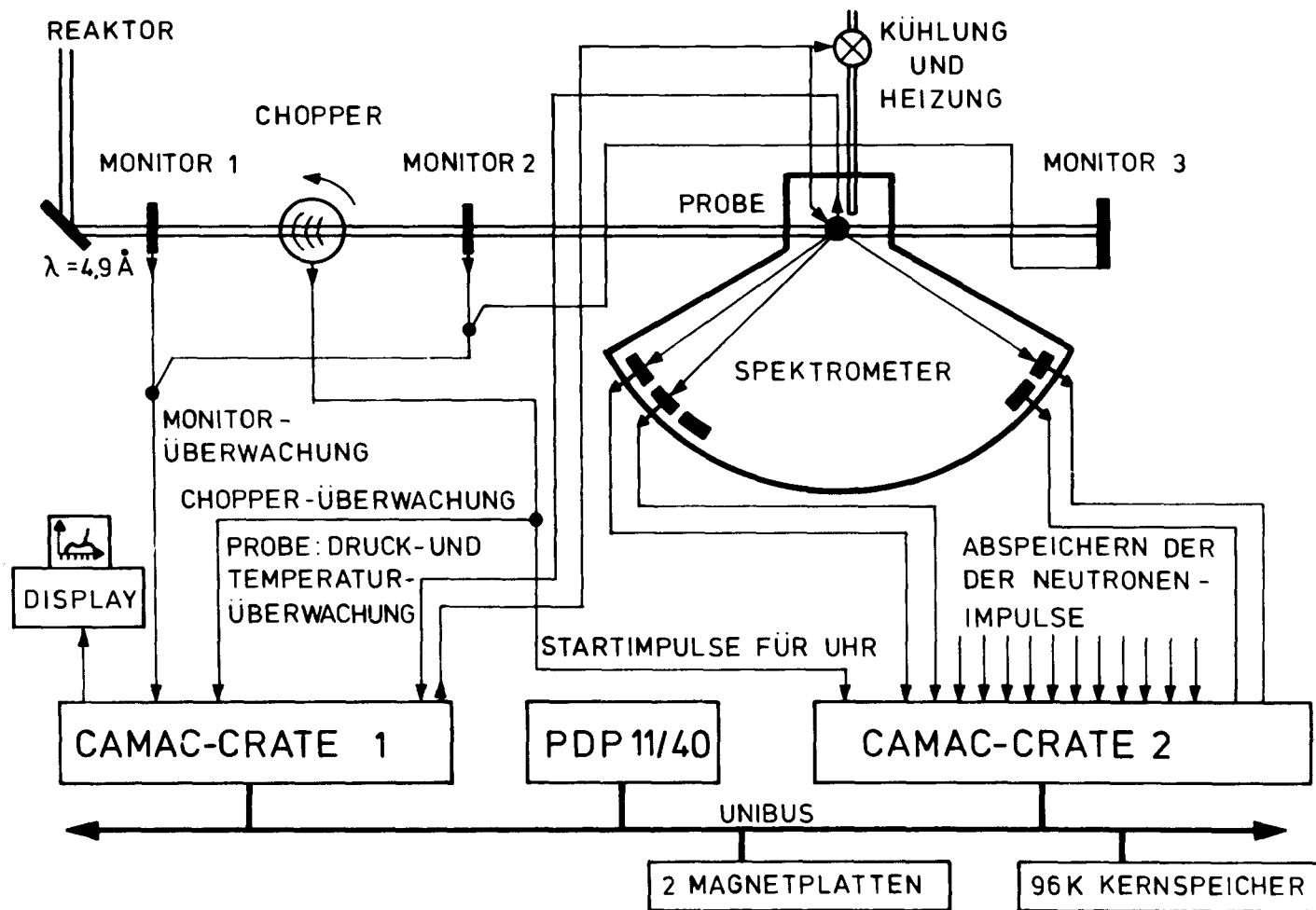


Abb. 3

Blockschaltbild der Elektronik des SV5-C-Spektrometers

Die PDP 11/40 verwendet die UNIBUS-Technik, d.h.: alle Geräte melden sich auf derselben Leitung und werden, entsprechend ihrer Priorität, abgearbeitet. Diese Geräte sind: der Rechner selbst, 2 Magnetplatten, 96 K Kernspeicher und 2 CAMAC-Crates. Über letztere werden alle externen Größen erfaßt, die zu registrieren oder zu überwachen sind.

dient, Druck des adsorbierten Gases, ordnungsgemäßer Datentransfer, Chopperfrequenz.

Die Kommunikation des Rechners mit den Zählrohren und Meßstellen erfolgt über ein CAMAC-System /16/ und die Daten werden auf Platten abgespeichert. Einzelheiten zeigt Abb. 3. Der Rechner wird außerdem zur Auswertung der Daten verwendet, was gleichzeitig mit dem Meßbetrieb abläuft (siehe Kapitel IV). Das Programm ist ein real-time FORTRAN-Programm mit zusätzlichen schnellen Assembler-Routinen für den Datenverkehr /17/. Mit Hilfe der Overlaytechnik ist es möglich, eine im Prinzip unbegrenzte Menge an Programmen für Meßbetrieb und Datenverarbeitung bereitzustellen und bei Bedarf selbständig in den Rechner zu laden.

III Probenpräparation

1. Reinigung der Oberflächen

Bei allen Untersuchungen an Adsorbaten ist es wichtig, ein gut gereinigtes Adsorbens zu verwenden, damit die Meßergebnisse nicht durch fremdadsorbierte Atome oder Moleküle verfälscht werden. Bei Untersuchung von Einkristalloberflächen, etwa mit LEED, ist es deshalb notwendig, unter Ultrahochvakuum-Bedingungen zu arbeiten (10^{-11} Torr), denn ein Restgasdruck von etwa 10^{-6} Torr bedeutet, daß ca. 10^{15} Moleküle pro Sekunde auf 1 cm^2 Oberfläche auftreffen, genau so viele wie dort Platz haben /1/.

Untersucht man jedoch Pulverproben großer spezifischer Oberflächen, wie es für Messungen mit Neutronen notwendig ist, so muß man aber die im freien Probenvolumen (Größenordnung: 100 cm^3) verbleibende Anzahl von Gasatomen oder -Molekülen (bei 10^{-6} Torr etwa $3,5 \times 10^{12}$) vergleichen mit dem Platz, den das Adsorbens dem Adsorptiv anbietet: bei einer (inneren) Oberfläche von etwa 1000 m^2 und einem Platzbedarf von ca. 16 Å^2 (Stickstoff) sind dies z.B. $6 \cdot 10^{21}$ Adsorptionsplätze. Es genügt somit vollständig, unter Hochvakuumbedingungen (10^{-6} Torr) zu arbeiten; eine wesentliche Verunreinigung der Probe durch das Restgas ist nicht zu befürchten.

Vor Beginn von Versuchen mit Neutronenstreuung werden die Proben soweit gereinigt, daß die Streuung von noch adsorbierten Gasen klein ist gegenüber der Streuung des zu untersuchenden Adsorptivs.

Dies erfolgt durch Ausheizen der Probe in einem Ofen unter ständigem Pumpen mit einer Helium-Kryopumpe. Die zulässigen Temperaturen hängen dabei wesentlich von den Materialeigenschaften der Probe ab. Insbesondere darf Raney-Nickel nicht über 100°C erhitzt werden, da es sonst sintert und seine große Oberfläche verliert. Die Ausheizprozedur erstreckte sich in allen Fällen über mehrere Wochen, bis die Probe kein Gas mehr abgab. Sie

wird zwischendurch mit Wasserstoffgas gespült, um weniger leicht flüchtige adsorbierte Gase zu verdrängen. Eine Verbesserung der Oberflächenreinheit ist thermisch dann nicht mehr möglich. Eine Bestimmung der verbleibenden Verunreinigung der Probe war mit den vorhandenen Methoden nicht möglich.

2. Bestimmung der BET-Oberfläche

Bei allen Proben wurde nach Reinigung und Einbau ins Probengefäß die Größe der Oberfläche nach der BET-Methode bestimmt /19/. Die BET-Theorie (nach Brunauer, Emmet und Teller) ist eine Theorie über die Adsorption von Gasen in mehreren Schichten auf der Oberfläche. Sie macht numerische Vorhersagen über die Form der Adsorptionsisotherme (adsorbierte Menge als Funktion des Gleichgewichtsdrucks bei konstanter Temperatur), insbesondere in der Nähe der Auffüllung einer Monoschicht. Diese Isotherme kann in der Form

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1}{N(x)} = \frac{1}{c \cdot N_m} + \frac{c-1}{c \cdot N_m} \cdot x \quad (\text{III-1})$$

geschrieben werden.

Hierin ist N die Anzahl der adsorbierten Moleküle (wird volumetrisch bestimmt), N_m ihre Anzahl bei Monoschichtbedeckung und x ist der auf den zugehörigen Flüssigkeitsdampfdruck normierte Gleichgewichtsdruck.

c ist das Verhältnis der Zustandssumme der 1. Schicht zu der der Flüssigkeit /19/.

Im Fall der Adsorption von N_2 bei 77 K - der Druck x ist dann auf 760 Torr normiert - gilt diese Formel für $0 < x \lesssim 0.3$, wobei der Wert für c , abhängig von der Probe, im Bereich $10 < c < 100$ liegt.

c und N_m werden bestimmt, indem die linke Seite von Gleichung (III-1) als Funktion von x aufgetragen wird, und sie ergeben sich aus Steigung und Achsenabschnitt der resultierenden Geraden. Zur Bestimmung der BET-Monoschichtkapazität wird dann für das adsorbierte Molekül ein Platzbedarf angenommen, z.B. 16 \AA^2 für ein N_2 -Molekül.

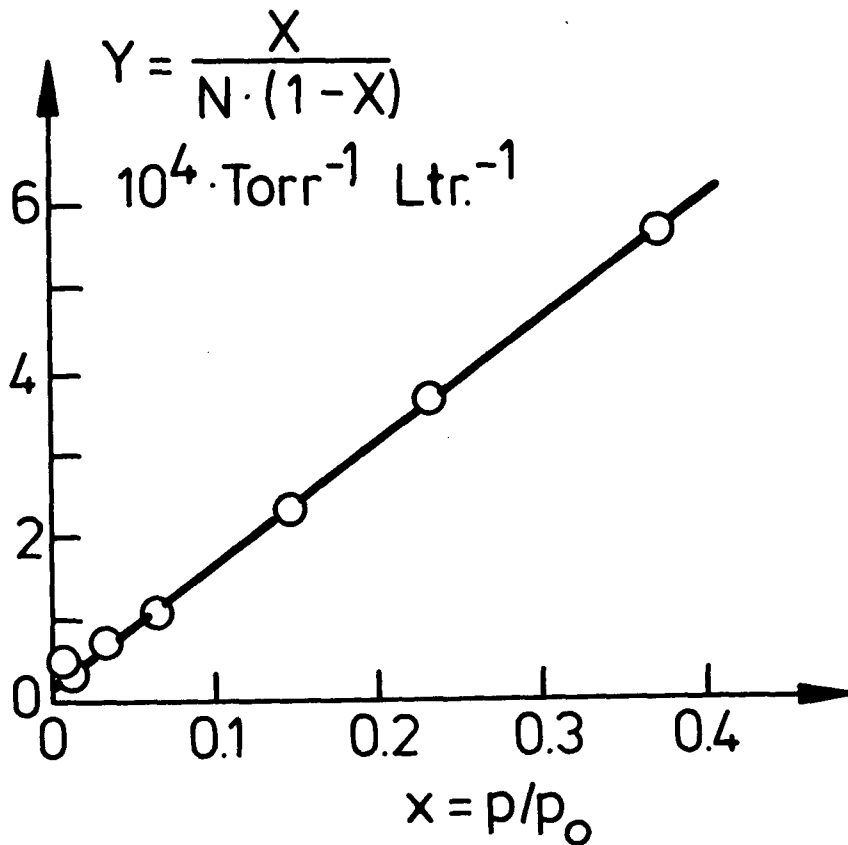


Abb. 4

Beispiel für die Bestimmung der BET-Oberfläche. Hier: Al_2O_3 -Probe II

An der auf 77 K abgekühlten Probe wird die Adsorptionsisotherme $N(p)$ für N_2 -Gas gemessen (N = adsorbierte Menge in Torr Liter, p = Gleichgewichtsdruck). p_0 ist 760 Torr (Dampfdruck von flüssigem N_2 bei 77 K).

Aufgetragen wird y als Funktion von x in der angegebenen Weise (Punkte). Die durchgezogene Linie ist der Fit der Geraden $y = a + bx$ mit $a = 2 \cdot 10^{-5} / \text{Torr ltr.}$ und $b = 1,3 \cdot 10^{-3} / \text{Torr ltr.}$ Aus Gleichung (III-1) folgt, daß dann die Monoschichtkapazität $N_m = (a+b)^{-1} = 760 \text{ Torr ltr.}$ beträgt. (Das sind $7,1 \cdot 10^{21}$ N_2 -Moleküle). Mit $F = 16 \text{ \AA}^2$ Platzbedarf für ein N_2 -Molekül ergibt sich dann eine "BET-Oberfläche" von 4400 m^2 oder, bei 44 g Proben-substanz etwa 100 m^2/g .

Ein Beispiel ist in Abb. 4 gezeigt. Die Größe der so bestimmten Oberflächen ist in den Kapiteln V, VI und VII bei der Übersicht über die verwendeten Proben mit angegeben. Sie ist - wegen der Näherungen in der BET-Theorie - sicher nicht identisch mit der tatsächlichen Oberfläche der Probe, jedoch ist die BET-Monoschichtkapazität eine wichtige Zahl zur Charakterisierung der Proben. Den genauen Wert für die Oberfläche zu wissen, ist bei den hier dargestellten Messungen nicht entscheidend, da keine Neutronenstreuemessungen abhängig vom Bedeckungsgrad θ gemacht wurden. Die adsorbierte Menge entsprach immer etwa einer BET-Monoschichtkapazität.

IV Neutronenstreutheorie für adsorbierten Wasserstoff und Wasser und Verarbeitung der Meßdaten

Ein wesentlicher Teil der Arbeit bestand darin, die Betriebssoftware des Spektrometers soweit zu vervollständigen, daß einerseits eine ständige Kontrolle der einlaufenden Daten sowohl durch den Rechner als auch durch den Experimentator erfolgt und andererseits aus den vom Spektrometer erstellten Rohdaten korrigierte Flugzeitdaten erzeugt werden, die dann mit berechneten Streugesetzen verglichen oder aber weiter verarbeitet werden können. Hier soll nur auf die physikalischen Aspekte der Datenverarbeitungsprogramme eingegangen werden; eine Darstellung des gesamten Programmsystems soll an anderer Stelle erfolgen /17/. Auch die Probleme, die aufgrund der großen zu verarbeitenden Datenmengen (32000 Punkte pro Messung) entstehen, sollen hier übergangen werden. Im ersten Teil dieses Kapitels werden alle für die Auswertung und Interpretation in den nachfolgenden Kapiteln wesentlichen Streugesetze dargestellt und im zweiten Teil werden die Korrekturen an den Meßdaten beschrieben. Abschließend erfolgen dann einige Hinweise auf die Darstellung der Daten in dieser Arbeit.

1. Neutronenstreutheorie für adsorbierte Gase

Neutronenstreuung an einem adsorbierten Gas bedeutet immer Streuung am ganzen Adsorbat. Soll auf die Streuung des Adsorptivs geschlossen werden, so muß das Adsorbens für sich gemessen und dessen Streuung abgezogen werden. Dies ist jedoch nur richtig, wenn mindestens einer der Partner (Adsorbens oder Adsorptiv) nur inkohärent streut, da sonst Interferenz zwischen beiden Streusystemen auftritt.

In der vorliegenden Arbeit wird im wesentlichen die inkohärente Streuung am Orthowasserstoff betrachtet, dessen Wirkungsquerschnitt für Streuung ohne Änderung des

Rotationszustands 45 mal größer ist als der für kohärente Streuung an ortho- oder para-Wasserstoff. Trotzdem wird sich zeigen, daß die kohärente Streuung - insbesondere die Kleinwinkelstreuung - mit diskutiert werden muß, da ihre Intensität mit dem Quadrat der Anzahl der mit fester Phasenbeziehung streuenden Teilchen wächst.

a) Flugzeitabbildungsfunktion des Spektrometers

Mit dem Spektrometer wird die Verteilung der gestreuten Neutronen als Funktion des Streuwinkels ϑ (durch den Detektorabgedeckter Raumwinkel: $\Delta\Omega$) und der Flugzeit τ (Kanalbreite: $\Delta\tau$) gemessen: $I(\vartheta, \tau)$. Die Zahl der unter Winkel ϑ_n und mit Flugzeit τ_k pro Zeiteinheit registrierten Neutronen ist dann (n = Detektornummer, $1 \leq n \leq 64$; k = Flugzeitkanalnummer; $1 \leq k \leq 512$):

$$I(\vartheta_n, \tau_k) = \int_{\Omega_n}^{\Omega_n + \Delta\Omega} d\Omega \int_{\tau_k}^{\tau_k + \Delta\tau} d\tau \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau' A(\tau, \tau') \cdot I^*(\vartheta, \tau') \quad (\text{IV-1a})$$

Hier ist $A(\tau, \tau')$ die auf 1 normierte Auflösungsfunktion des Spektrometers, $d\Omega = \sin\vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi$ das Raumwinkelement. $I^*(\vartheta, \tau)$ hängt mit dem Wirkungsquerschnitt $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$ für Streuung in das Raumwinkelement $d\Omega$ und das Energieintervall $d(\hbar\omega)$ zusammen über die Beziehung

$$I^*(\vartheta, \tau) \Delta\Omega \Delta\tau = \phi_0 N \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \left| \frac{d\omega(\vartheta)}{d\tau} \right| \Delta\Omega \Delta\tau \quad (\text{IV-1b})$$

Hier ist ϕ_0 der einfallende Neutronenfluß, N die Anzahl der streuenden Atomkerne. Ist \vec{k}_0 der Wellenvektor der einfallenden, \vec{k}' der der gestreuten Neutronen, so kann nach van Hove /18/ der Wirkungsquerschnitt geschrieben werden als

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \frac{k'}{k_0} S(\vec{Q}, \omega)$$

mit

$$\hbar\vec{Q} = \hbar(\vec{k}_0 - \vec{k}') \quad , \quad \hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} (k_0^2 - k'^2)$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned}
 I^*(\vartheta, \tau) \Delta \Omega \Delta \tau &= \phi_0 N \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \left| \frac{d\omega(\tau)}{d\tau} \right| \Delta \Omega \Delta \tau \\
 &= \phi_0 N \frac{k'}{k_0} \frac{\sigma}{4\pi} \cdot S(\vec{Q}, \omega) \frac{R_F^2 m}{\hbar \tau^3} \frac{\Delta F}{4\pi R_F^2} \Delta \tau \quad (\text{IV-1c}) \\
 &= \frac{\phi_0 N \tau_0 m \Delta F \Delta \tau}{4\pi \hbar} \frac{1}{\tau^4} \cdot \frac{\sigma}{4\pi} \cdot S(\vec{Q}, \omega)
 \end{aligned}$$

Hierin sind:

$\Delta \Omega$ Detektor-Raumwinkel

$\Delta \tau$ Flugzeitkanalbreite

$\hbar \omega(\tau) = \frac{1}{2} m R_F^2 (\tau^{-2} - \tau_0^{-2})$ aus der Neutronengeschwindigkeit ermittelter Energieübertrag

$k'/k_0 = \tau_0/\tau$ Verhältnis der Neutronenimpulse vor und nach dem Stoß

R_F Flugweg

τ_0 Flugzeit für elastisch gestreute Neutronen

ΔF Detektorfläche

Da die Flugzeit der Neutronen direkt proportional zu ihrer Wellenlänge ist ($\lambda = \lambda_0 \cdot \tau / \tau_0$, λ_0 = Einfallswellenlänge), können die Flugzeitkanäle τ_k auch der Wellenlänge der gestreuten Neutronen λ_k zugeordnet werden; diese Darstellung ist dann vom Flugweg der Neutronen unabhängig.

Das gemessene $I(\vartheta_n, \lambda_k)$ zeigt allerdings immer noch die typische τ^{-4} Verzerrung im Vergleich zu Messungen mit Dreiachsenspektrometern. Zum Vergleich mit solchen Daten können die Flugzeitspektren von den Wellenlängen auf die Energieskala umgerechnet werden, so daß $S(\vec{Q}, \omega)$ dargestellt wird und in einem weiteren Schritt ist es möglich, die Daten von verschiedenen Streuwinkeln zum selben Impulsübertrag $\hbar Q = \hbar (k_0^2 - k'^2 - 2 k k' \cos \vartheta)^{1/2}$ umzusortieren. Es zeigt sich jedoch, daß die Dar-

stellung $I(\mathcal{J}_n, \lambda_n)$ am zweckmäßigsten ist. Es ist dann nämlich möglich, für den Test von Modellannahmen, aus denen ein Streugesetz $S(\vec{Q}, \omega)$ folgt, dieses in eine Wellenlängen-/Streuwindeldarstellung $I_{\text{Modell}}(\mathcal{J}_n, \lambda_n)$ umzurechnen und in einfacher Weise die aus einer Messung ermittelte Auflösungsfunktion $A(\mathcal{J}, \mathcal{J}') = A(\mathcal{J}-\mathcal{J}')$ zu falten. Das Falten ist in einer anderen Darstellung schwieriger und für einen Vergleich von Modell und Messung ist diese Umrechnung nicht notwendig.

Das Produkt $\sigma \cdot S(\vec{Q}, \omega)$ in (IV-1c) kann für Modelle für die Kernbewegungen in der Probe berechnet werden. Im allgemeinen gilt nach /11/

$$\frac{\sigma}{4\pi} \cdot S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \cdot \frac{1}{N} \cdot \sum_{l, l'} \langle \hat{b}_l e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_l(0)} \cdot \hat{b}_{l'} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{l'}(t)} \rangle \quad (\text{IV-2a})$$

Hierin ist \hat{b}_l (bzw. $\hat{b}_{l'}$) der Operator der Streulänge des l -ten Kerns (Operatorcharakter bezüglich Spinkoordinate) und \vec{R}_l ist der Ortsoperator des l -ten Kerns. Die spitzen Klammern bedeuten den thermischen und quantenmechanischen Erwartungswert.

Bei Streuung am Wasserstoffmolekül ist es wichtig, die Spinabhängigkeit der Wechselwirkung zu beachten, da wegen der Symmetriebedingung der Gesamtwellenfunktion des Moleküls (Pauli-Prinzip) die relative Lage der Kernspins mit dem Rotationszustand des Gesamtmoleküls verknüpft ist: Im Rotationsgrundzustand ($L=0$) müssen die Kernspins antiparallel stehen ($p\text{-H}_2$), im angeregten Rotationszustand ($L=1$) hingegen parallel ($o\text{-H}_2$). $\sigma \cdot S$ läßt sich im allgemeinen in kohärente und inkohärente Anteile aufspalten, wobei die zugehörigen Streuquerschnitte σ_{coh} und σ_{inc} aus Tabellen z.B. /11/ zu entnehmen sind. Das (normierte) Streugesetz S läßt sich dann als räumliche und zeitliche Fouriertransformierte der zugehörigen Korrelationsfunktion

darstellen /11/:

$$S_{coh}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \cdot e^{-i\omega t} \int_V d\vec{r} \cdot e^{i\vec{Q}\vec{r}} \cdot G(\vec{r}, t)$$

mit $G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j,j'} \int d\vec{r}' < \delta(\vec{r} + \vec{R}_j(0) - \vec{r}') \cdot \delta(\vec{r}' - \vec{R}_{j'}(t)) >$

und

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \cdot e^{-i\omega t} \int_V d\vec{r} \cdot e^{i\vec{Q}\vec{r}} G_s(\vec{r}, t) \quad (IV-2b)$$

mit $G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_j \int d\vec{r}' < \delta(\vec{r} + \vec{R}_j(0) - \vec{r}') \cdot \delta(\vec{r}' - \vec{R}_j(t)) >$

$G(\vec{r}, t)$ gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß am Ort \vec{r} zu Zeit t sich ein Teilchen befindet, wenn zur Zeit 0 am Ort $\vec{r} = 0$ eines war. $G_s(\vec{r}, t)$ gibt diese Wahrscheinlichkeit an, wenn es in beiden Fällen dasselbe Teilchen ist. (δ ist die DIRAC-Funktion).

Im folgenden wird, ohne Ausführung der Rechnung, $\sigma \cdot S(\vec{Q}, \omega)$ für einige verschiedene Modelle angegeben, soweit diese später für die Auswertung der Messungen in Betracht gezogen wurden.

b) Rotationszustände des H₂-Moleküls und ihre Verknüpfung mit dem Neutronenstreu-Wirkungsquerschnitt

Die Rotationskonstante für H₂ ist $B = \frac{\hbar^2}{2\Theta} = 7.4 \text{ meV}$ (Θ = Tragheitsmoment des Moleküls). Deshalb können unsere Neutronen mit der Einfallenergie $E_0 \approx 3.5 \text{ meV}$ keine Rotation anregen. Andererseits ist die Energie des zweiten angeregten Zustands mit $E_2 = B \cdot 2(2+3) = 74 \text{ meV}$ nicht mehr thermisch besetzt. Wir können uns daher auf die Streuung an $L=0$ und $L=1$ Molekülen beschränken. Innere Schwingungen werden wegen $E_{vib} \geq 540 \text{ meV}$ erst recht vernachlässigt. Kann von einer Kopplung von Rotations- und Translationsbewegungen abgesehen werden, so ergibt sich $\sigma \cdot S(\vec{Q}, \omega)$ aus der Faltung dieser beiden Anteile bezüglich ω . Insbesondere für den Fall, wo die Rotation nicht behindert ist und deshalb die Rotationszustände γ_M^L des Moleküls nicht durchmischen, gilt nach /11/ für para-H₂ ($L=0$):

$$\sigma \cdot S(\vec{Q}, \omega) = \frac{4}{9} (3a^{(+)} + a^{(-)})^2 \cdot j_0^2(Q \cdot g) \cdot S_{T, \omega_h}(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{IV-3})$$

mit $a^{(\pm)}$ = spinabhängige Streulänge
 j_0 = sphär. Besselfunktion 0-ter Ordnung
 g = Molekülradius
 S_T = Streugesetz für die Translationsbewegung. Es ist nicht normiert, sondern das Integral über ω und Ω gibt zusammen mit den Vorfaktoren den totalen Wirkungsquerschnitt σ .

p-H₂ streut also nur kohärent ohne Veränderung des Rotationszustandes.

Für ortho-H₂ (L=1) ergibt sich

$$\begin{aligned} \sigma \cdot S(\vec{Q}, \omega) = & \frac{4}{9} (3a^{(+)} + a^{(-)})^2 \cdot j_0^2(Qg) \cdot S_{T, \omega_h}(\vec{Q}, \omega) \\ & + \frac{4}{9} (2a^{(+)} - 2a^{(-)})^2 (j_0^2(Qg) + 2j_2^2(Qg)) \cdot S_{T, inc}(\vec{Q}, \omega) \\ & + \frac{4}{9} (a^{(+)} - a^{(-)})^2 \cdot j_1^2(Qg) \cdot S_{T, inc}(\vec{Q}, \omega + \omega_{rot}) \end{aligned} \quad (\text{IV-4})$$

Der erste Term beschreibt die kohärente und der zweite die inkohärente Streuung ohne Änderung des Rotationszustandes. Der letzte Term beschreibt die Streuung, bei der ein Rotationsquant abgeregt wird. Sie ist rein inkohärent, so daß hier das inkohärente Streugesetz $S_{T, inc}$ eingeht, nun aber um die Rotationsenergie ω_{rot} (=14,8 meV bei freier Rotation) auf der Energieskala verschoben.

c) Gasstreuung und Diffusion

Aus der freien Translationsbewegung der Moleküle in einem idealen Gas folgt nach /11/ für das Streugesetz

$$S_T(\vec{Q}, \omega) = \left(\frac{m}{\pi \hbar^2 Q^2 kT} \right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{m}{\hbar^2 Q^2 kT} \left(\frac{\hbar^2 Q^2}{2m} - \hbar \omega \right)^2} \quad (\text{IV-5})$$

Dies ist eine bezüglich ω normierte Gaußkurve, die um die Rückstoßenergie $\hbar^2 Q^2 / 2m$ zu höheren Energie hin verschoben ist und deren Breite das geometrische Mittel von thermischer Energie $k \cdot T$ und Rückstoßenergie darstellt. Für Streuung an H_2 -Gas muß sie in (IV-3) bzw. (IV-4) eingesetzt werden. Sie gilt auch für die kohärente Streuung, allerdings nur solange das Gas als ideal betrachtet werden kann und keine Korrelationen zwischen den Molekülen vorhanden sind, also insbesondere solange der "Harte-Kugel-Abstand" (ca. 1 Å) klein ist gegen Q^{-1} . Mit Neutronen beobachtet man dann einzelne unabhängige freie Teilchen. Wird Q^{-1} groß gegen die freie Weglänge eines Moleküls, so muß S_T übergehen in eine Streuformel für diffundierende Teilchen, die durch eine normierte Lorentzkurve beschrieben wird /21/,

$$S_{T,inc}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\hbar \pi} \frac{D Q^2}{(D Q^2)^2 + \omega^2} \quad (\text{IV-6})$$

deren Breite nun mit Q^2 wächst.

D ist die Diffusionskonstante. Bei größeren Q -Werten geht dann der Stoßmechanismus in das Streugesetz ein. Lefèvre et al. /20/ geben für den Zwischenbereich, ausgehend von der Boltzmannschen Stoßgleichung, folgenden Ausdruck an:

$$S_{T,inc}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\hbar} \propto \frac{u(1-u) - v^2}{(1-u)^2 + v^2} \quad (\text{IV-7})$$

mit
$$U + iV = \frac{iy}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d + \frac{e^{-t^2}}{x + iy - t}$$

$$x = (m/2kT)^{1/2} \cdot \omega / Q$$

$$y = 1 / (Q \cdot d)$$

worin d die mittlere freie Weglänge des Moleküls ist. Er geht für $Q \cdot d \ll 1$ in (IV-5) und für $Q \cdot d \gg 1$ in (IV-6) über und beschreibt sehr gut die Daten für Neutronenstreuung am H_2 -Gas unter hohem Druck /20/.

d) Oberflächensprungdiffusion

Im Falle von Sprungdiffusion, wie sie etwa auf Oberflächen mit Adsorptionsplätzen vorkommen kann, ist (IV-6) für größere Q -Werte zu ersetzen durch /22/

$$S_{||T, inc}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{B}{B^2 + \hbar^2 \omega^2} \quad (IV-8)$$

mit
$$B = \frac{\hbar}{\tau_D} (1 - J_0(Q_{||} \cdot d))$$

Hier wird angenommen, das Molekül halte sich im Mittel während der Zeit τ_D an einem Platz auf und springe dann in sehr kurzer Zeit auf einen Nachbarplatz auf einem Kreis auf der Oberfläche im Abstand d . J_0 ist die Zylinderfunktion. Für kleine Q geht (IV-8) mit $D = d^2/4 \tau_D$ in (IV-6) über. (IV-8) beschreibt jetzt aber die Schwerpunktssprungbewegung parallel zur Oberfläche (daher nur $S_{||T}$), und für Q darf nur die Komponente parallel zur Oberfläche genommen werden. Da aber in Pulverproben alle Oberflächenrichtungen gleichmäßig vorkommen, muß über sie alle gemittelt werden. Die Bewegung senkrecht zur Oberfläche und die Bewegung zwischen den Sprüngen kann dann durch einen Debye-Waller-Faktor $\exp(-2W)$ berücksichtigt werden, wenn man annimmt, es handele sich um einen harmonischen Oszillator im Grundzustand /11/ der anisotrop ist. Unelastische Terme treten hier natürlich auch auf und werden weiter unten betrachtet.

Für die quasi-elastische Streuung gilt dann:

$$S_{T, inc} = \int_0^{\pi/2} \cos \vartheta \, d\vartheta \cdot \exp(-Q^2(\cos^2 \vartheta \frac{1}{2} \langle u_{||}^2 \rangle + \sin^2 \vartheta \langle u_{\perp}^2 \rangle)) \cdot S_{||T, inc}(Q \cdot \cos \vartheta, \omega) \quad (IV-9)$$

Hierin sind $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ und $\langle u_{\perp}^2 \rangle$ die mittleren Auslenkungsquadrate im anisotropen Debye - Waller - Faktor. Aufgrund dieser Mittelung über alle Oberflächenrichtungen sind - im Vergleich zur gewöhnlichen Diffusion (IV-6) - bei gleichen Parametern wesentlich schmalere quasielastische Linien zu erwarten. /22/

e) Rotationsdiffusionsmodell für adsorbiertes Wasser

Bei Streuung von adsorbiertem Wasser soll nur die inkohärente Streuung der Protonen berücksichtigt und eine Kopplung von Rotation und Translation (wie bei H_2) vernachlässigt werden. Das Molekül führt in diesem Modell eine Rotationsdiffusion um die c2-Achse durch das Sauerstoffatom mit der charakteristischen Zeit τ_D aus. Dann gilt - für die Q -Komponente parallel zur Oberfläche (senkrecht zur Rotationsachse) nach /23/:

$$S_{R\parallel}(Q_{\parallel}, \omega) = \int_0^2(Q_{\parallel}, s) \cdot \delta(\omega) \frac{1}{\hbar} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\hbar} \int_n^2(Q_{\parallel}, s) \cdot \frac{n^2/\tau_R}{(n^2/\tau_R)^2 + \omega^2} \quad (IV-10)$$

Nimmt man für die Translationsbewegung eine Sprungdiffusion der Art (IV-8) an, so müssen (IV-8) und (IV-10) bezüglich der Energieabhängigkeit gefaltet werden, da $G_s(\vec{r}, t)$ in (IV-2b) wegen der angenommenen Unabhängigkeit der Bewegungen als Produkt der beiden Korrelationsfunktionen für Rotation und die Translation darstellbar ist. Das endgültige Streugesetz für die quasielastische Streuung ergibt sich dann aus der abschließenden Mittelung über alle Oberflächenrichtungen, analog zu (IV-9), wiederum unter Einbeziehung eines Debye-Waller-Faktors:

$$S_{inc} = \int_0^{\pi/2} \cos \vartheta d\vartheta \cdot \exp(-Q^2(\omega \tau_D \frac{1}{2} \langle u_{\parallel}^2 \rangle + \tau_D \sin^2 \vartheta \langle u_{\perp}^2 \rangle)) \cdot (S_{T\parallel}(Q \cdot \omega \tau_D, \omega) * S_{R\parallel}(Q \omega \tau_D, \omega)) \quad (IV-11)$$

Der Stern * bedeutet hier die Faltung bezüglich ω .

f) Inkohärente unelastische Streuung eines gebundenen adsorbierten Teilchens: Die Phononenfrequenzverteilung

Im folgenden soll die Struktur des unelastischen Neutronenspektrums eines mit seinem Schwerpunkt an einen Adsorptionsplatz gebundenen Teilchens (Atom oder Molekül) beschrieben werden, um den es Schwingungen ausführt. Da man, wie ja auch in den zuvor diskutierten Fällen, die Differenzintensität zwischen Adsorbat und Adsorbens berechnet, so vernachlässigt man im Prinzip den Umstand, daß die Schwingungen und damit die Streuung des Adsorbens durch das Adsorptiv sich ändert, insbesondere, wenn es Beiträge von Oberflächenwellen gibt.

Zur Interpretation der Differenzdaten betrachtet man nun einen Mikrokristall mit adsorbierten Teilchen als "Supermolekül" und vernachlässigt alle Wechselwirkungen zwischen den Adsorptivteilchen, d.h. man vernachlässigt die Tatsache, daß die Schwingungsanregungen kollektiver Natur sein können. Im Prinzip hat man nun eine Normalkoordinatenanalyse des "Supermoleküls" durchzuführen; das Ergebnis ist, daß die Schwingungen des Mikrokristalls sich nur wenig ändern und zusätzlich sich für die Bewegungen der adsorbierten Moleküle scharfe Anregungen im unelastischen Bereich ergeben, die für die Schwingungen parallel und senkrecht zur Oberfläche eine verschiedene Frequenz und einen unterschiedlichen Debye-Waller-Faktor haben /25/. Solche scharfen Linien können mit Ramanstreuung auch beobachtet werden /26/, Neutronendaten zeigen jedoch im Unelastischen eine sehr breit verteilte inkohärente Streuung. Die Ursache dafür ist, daß Lichtstreuung mit sehr kleinem Impulsübertrag ($Q \approx 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$) durchgeführt wird und der Kollektivcharakter des Spektrums deshalb nicht in Erscheinung tritt. Inkohärente Neutronenstreuung hingegen wird bei größeren Impulsüberträgen durchgeführt ($Q \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$) und daraus folgen zwei Gegebenheiten, die aus dem scharfen Spektrum für $Q \rightarrow 0$ eine breite Verteilung erzeugen. Be-

trachtet man das Adsorptiv als System von gekoppelten harmonischen Oszillatoren, so haben die kollektiven Anregungen eine Dispersion $\omega(\vec{Q})$ und zum Phononenspektrum tragen alle diese Frequenzen bei, wobei an den Stellen, wo die Dispersionskurve waagerecht verläuft, die van Hove-Singularitäten entstehen. Aber auch diese sind nicht scharf, da die Phononen wegen Anharmonizitäten und vor allem wegen den vielen Störstellen auf der Oberfläche nur eine endliche Lebensdauer haben, was die Dispersionskurven mit wachsendem \vec{Q} sehr schnell verbreitert, da Phononen mit großem \vec{Q} in immer mehr Phononen mit kleinerem \vec{Q} zerfallen können.

Betrachten wir jedoch nun zunächst erst einmal die unelastische Streuung am Adsorbens-Mikrokristall.

Kann man hier unter Vernachlässigung der Unterschiede zwischen Oberflächen- und Volumenphononen dem Kristall ein Gitterfrequenzspektrum $V(\omega)$ zuschreiben, so ergibt sich als Streugesetz für den inkohärent streuenden primitiv kubischen Kristall im Falle von Energiegewinn der Neutronen:

$$S(\vec{Q}, \omega) = e^{-2W} \left\{ R(Q, \omega) \langle n(\omega) \rangle \cdot V(\omega) + O(R^2) + \dots \right\} \quad (\text{IV-12})$$

$$\text{mit } R(Q, \omega) = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} / \hbar \omega, \quad \langle n(\omega) \rangle = (e^{\hbar \omega / kT} - 1)^{-1}$$

$$\text{und } 2W = \frac{1}{3} Q^2 \langle u^2 \rangle = \frac{1}{3} \int V(\omega) \cdot R(Q, \omega) \cdot (2 \langle n(\omega) \rangle + 1) d\omega \quad (\text{IV-13})$$

$R(Q, \omega)$ ist der Rückstoßparameter, dessen Größe sowohl für die Mehrquantenübergänge $O(R^2)$ als auch für den Debye-Waller-Faktor e^{-2W} maßgebend ist. Wird $O(R^2)$ vernachlässigt, so kann (IV-12) nach $V(\omega)$ aufgelöst werden. Das Verfahren ist solange konsistent, wie $2W$ mit wachsendem Q nach (IV-13) so klein bleibt, daß e^{-2W} in (IV-12) vernachlässigbar klein ist, gemessen an den statistischen Fehlern der Daten, die mit wachsendem Energieübertrag (und damit mit größeren Q -Werten) wegen der immer geringeren thermischen Besetzung schnell anwachsen.

Streut der Kristall auch kohärent, so wird unterstellt, daß eine Winkelmittelung über das ganze Spektrum näherungsweise zum selben Ergebnis (IV-12) führt, wohingegen (IV-12) bei inkohärenten Streuem unabhängig vom Streuwinkel immer zu dem selben Ergebnis $V(\omega)$ führen muß.

Nun wieder zur Adsorptivstreuung.

Sie soll durch einen zu (IV-12) analogen Ausdruck beschrieben werden, wobei die Anisotropie der Bewegung parallel und senkrecht zur Oberfläche in folgender Form berücksichtigt werden kann:

$$S_A(\vec{Q}, \omega) = e^{-2W_A^\perp} (R(Q, \omega) \langle n(\omega) \rangle V_A^\perp(\omega) + O(R^2) + \dots) \\ + e^{-2W_A^\parallel} (R(Q, \omega) \langle n(\omega) \rangle V_A^\parallel(\omega) + O(R^2) + \dots) \quad (\text{IV-14})$$

Im Rahmen der Vernachlässigung von $O(R^2)$ ist es jedoch konsistent, nicht zwischen W_A^\perp und W_A^\parallel zu unterscheiden und eine Gesamtfrequenzverteilung $V_A(\omega) = V_A^\perp(\omega) + V_A^\parallel(\omega)$ anzugeben, die sich aus (IV-12) berechnet.

2. Korrekturrechnungen bei der Datenverarbeitung

Die vom Spektrometer gemessenen Daten sind Zählraten als Funktion von Streuwinkel und Flugzeit. Um auf die Bewegungszustände des Adsorptivs schließen zu können, wird - wie oben angedeutet - die Messung an der entgasten Probe durchgeführt und diese Daten von denen der Messung am Adsorbat abgezogen. Für die Auswertung der Messungen am entgasten Katalysator wird zur Differenzbildung eine entsprechende Messung am leeren Probengefäß durchgeführt und abgezogen. Dabei werden die Daten gleichzeitig von einer Reihe von apparativen Einflüssen befreit und das bereinigte Flugzeitspektrum ergibt sich nach folgender

Formel

$$I(\vartheta_n, \tau_k) = \left\{ E_A(\vartheta_n) \cdot [I_A(\vartheta_n, \tau_k) - U_A(\vartheta_n)] \right. \\ \left. - q \cdot E_E(\vartheta_n) \cdot [I_E(\vartheta_n, \tau_k) - U_E(\vartheta_n)] \right. \\ \left. \cdot K(\vartheta_n) \right\} \cdot A(\tau_k) \cdot W(\tau_k) \quad (\text{IV-15})$$

Hierin bedeutet ϑ_n den Streuwinkel unter dem das Zählrohr n steht, ($n=1 \dots 64$, $\vartheta_n=20^\circ \dots 160^\circ$) und τ_k ist die Flugzeit der Neutronen im Kanal k . I_A ist die unbereinigte Zählrate der Messung am Adsorbat und I_E die der Messung am entgasten Adsorbens. q ist das Verhältnis der Monitorzählerstände des Monitors vor der Probe für die beiden Messungen I_A und I_E .

E_A und U_A bzw. E_E und U_E sowie W beschreiben Eigenschaften der ^3He -Zählrohrbänke. U ist der Untergrund, der von Neutronen- und γ -Strahlung aus der Reaktorhalle, aber auch durch Störimpulse im Analogteil der Impulsverarbeitungselektronik hervorgerufen wird. Er ist nicht mit den Neutronenstartimpulsen vom Chopper korreliert und somit auf der Flugzeitskala konstant. Er wird aus den Daten in dem Flugzeitbereich ermittelt, in dem keine Signalneutronen vorhanden sind. E sind die Ansprechwahrscheinlichkeiten der Detektorbänke, normiert auf einen Mittelwert. Sie hängen, genau wie der Untergrund U , von der Einstellung der Zählrohre ab (Hochspannung, Schwelle), können jedoch nicht wie U direkt aus den Daten ermittelt werden. Sie werden mit einer besonderen Eichmessung an einem isotrop inkohärenten Streuer (bei uns: Vanadium) bestimmt. Sie ändern sich, wenn auch sehr langsam, mit der Zeit, insbesondere natürlich auch beim Auswechseln oder neu Einstellen der Detektorbänke. Sie müssen daher vor und nach jeder Meßreihe sowie nach allen Änderungen an den Detektoren und der zugehörigen Elektronik neu ermittelt werden. W beschreibt die Wellenlängenabhängigkeit der Ansprechwahrscheinlichkeit der Zählrohre. Diese wurde von R. Wagner mit einer Messung am Strahl F6 im MERLIN-Reak-

tor FRJ1 ermittelt. Sie wird analytisch mit der Korrekturformel

$$W(\lambda_n) = \begin{cases} (1 - e^{-\lambda(\lambda_n)/1.78A})^{-1} & \text{für } \lambda > 1.57A \\ (1 - e^{-0.29 - \lambda(\lambda_n)/2.6A})^{-1} & \text{für } \lambda < 1.57A \end{cases} \quad (\text{IV-16})$$

berücksichtigt.

K und A beschreiben eine Absorptionskorrektur, K für Absorption der noch ungestreuten und A für Absorption der gestreuten Neutronen. Wird Gas am Katalysator adsorbiert, so stehen die Neutronen, die daran gestreut werden, nicht mehr als einfallende Intensität für die abzuziehende Streuung am entgasten Katalysator zur Verfügung. Dessen Streubeitrag ist mithin im Streubild des Adsorbats unterrepräsentiert und darf nur entsprechend reduziert abgezogen werden. Die bestimmende Größe hierfür ist die Strahlschwächung S durch das Adsorptiv, die aus den Werten der Monitore vor und hinter der Probe bei beiden Messungen bestimmt wird. Für K ergibt sich

$$K(\vartheta_n) = C + (1 - C) \cdot (1 - S + \frac{1}{2} S^2 \sin(\frac{\vartheta_n}{2})) \quad (\text{IV-17})$$

C ist der Streuanteil bei Cadmium als Probe (nur Probenbehälterstreuung, Streuung an Kryostatenteilen usw.) und wurde experimentell zu 0.1 bestimmt. Der winkelabhängige Term, quadratisch in S, soll die komplizierteren Verhältnisse bei endlichem Streuwinkel berücksichtigen; es ist eine Näherung für die in den "International Tables" /27/ tabellierten Werte. Sein Wert ist jedoch klein, da S zwischen 1...10 % liegt.

A berücksichtigt die Absorption der gestreuten Neutronen als Funktion der Wellenlänge nach dem bekannten Exponentialgesetz. Hier geht der Wirkungsquerschnitt des Kata-

lysators für Neutronenabsorption ein.

Außer diesen Standardkorrekturen soll noch eine weitere Korrekturmöglichkeit erwähnt werden. Die Daten von Absorbat und entgaster Probe zeigen im Allgemeinen sehr intensive elastische Linien; die berechneten Daten des Adsorbtivs zeigen diese Linie nur viel schwächer oder verbreitert. Wird nun während des Adsorptionsvorgangs in situ im Spektrometer die Probe auch nur um einige Zehntel Millimeter verschoben, so äußert sich dies in Änderungen der Flugzeit, insbesondere bei Rückwärtsstreuung, und damit um eine Verschiebung des Flugzeitspektrums um einige Mikrosekunden. Dadurch entstehen an den steilen Flanken der elastischen Linie große Fehler. Die Korrektur besteht darin, daß die Verschiebung des Schwerpunkts der elastischen Linie aus den Daten berechnet wird und der abzuziehende Wert der Messung am Adsorbens aus einer Parabelinterpolation mit den Nachbarkanälen bestimmt wird. Diese Korrektur wird für Daten, die nicht diese Struktur haben (z.B. Gasstreuung), nicht angewendet.

Abschließend noch einige Bemerkungen zur Mehrfachstreuung. Die Schwächung des durchgehenden Strahls durch das adsorbierte Gas ist von der Größenordnung einiger Prozent und der Anteil der mehrmals am Adsorptiv gestreuten Neutronen ist dann von gleicher Größenordnung. Da inkohärente Streuung immer interferenzfreie und damit nur schwach winkelabhängige Streubilder erzeugt, ist die Mehrfachstreuung am Adsorptiv selbst vernachlässigbar. Zweifachstreuung am Adsorbens hingegen, dessen Strahlschwächung in der Größenordnung 20% ... 30% beträgt, ist mit und ohne Adsorptiv gleich und wird somit in (IV-16) mit abgezogen. Sie kann sich jedoch entscheidend auf das Streubild des entgasten Adsorbens auswirken, insbesondere bei kohärenter Streuung und deshalb sollte die Adsorbensstreuung nur qualitativ interpretiert werden. Der für die Adsorptivdaten entscheidende Beitrag zur Mehrfachstreuung ist der, bei dem das Neutron einmal am Adsorbens und einmal am Adsorptiv gestreut wird. Da kei-

ne geeigneten Korrekturrechenprogramme zur Verfügung stehen, soll dieser Beitrag hier abgeschätzt werden; er ist bei der Interpretation zu berücksichtigen.

Die Streuung am Adsorbens ist, wie die Messungen zeigen, im wesentlichen elastisch isotrop; hinzu kommt ein Anteil von Kleinwinkelstreuung bei Streuwinkeln unter 20° , die dem Spektrometer nicht zugänglich sind. Der erste Anteil bewirkt, daß das Adsorptiv nicht nur vom einfallenden Strahl, sondern außerdem von isotrop gestreuten Neutronen getroffen wird. Dies ergibt bei der Adsorptivstreuung im wesentlichen einen Beitrag, der eine Mittelung der gesamten Adsorptivstreuung über alle Streuwinkel darstellt, wobei mit dem Raumwinkel und der Probengeometrie zu wichten ist. Die Größenordnung dieses Anteils ist gleich der Streuwahrscheinlichkeit des Adsorbens (10% bis 30%) abzüglich des Kleinwinkelstreuanteils.

Die Kleinwinkelstreuung am Adsorbens bewirkt eine schwache Verschmierung der Winkelabhängigkeit der Adsorptivstreuung, da das Adsorptiv nun noch vom kleinwinkelgestreuten divergenten Strahl getroffen wird. Sie kann vernachlässigt werden, da diese Verschmierung kaum größer sein wird als die Winkelauflösung des Spektrometers.

3. Datendarstellung

Eine Messung $I(\vartheta_n, \varphi_k)$ besteht aus ca. 32000 Punkten und ist deshalb auf einem Bild nicht geschlossen darstellbar. Andererseits genügt zur Sichtbarmachung der diskutierten Eigenschaften des Spektrums oft ein kleiner Teil der Daten, und das volle Winkel- und Kanalraster wird ebenfalls nicht immer benötigt. Deshalb werden zur bildlichen Darstellung, falls dies möglich ist, jeweils die Daten einer Anzahl von benachbarten Flugzeitkanälen k und/oder Detektorbänken n aufaddiert. Die solcherart aufbereiteten Spektren zeigen dann wesentlich geringere statistische Fehler als die Rohdaten. Die Datenpunkte auf verschiedenen Abbildungen derselben Messung sind aus diesem

Grunde nicht ohne weiteres identisch.

Die statistischen Fehler der Daten werden im unelastischen Bereich sichtbar gemacht durch das breit gestreute Band der Meßpunkte. An der elastischen Linie, wo nur wenige Punkte liegen, ist der Fehler durch die kleine Differenz von großen Zahlen bedingt (das Adsorbens streut im wesentlichen elastisch) und auf die Korrekturrechnungen sehr empfindlich. Der Fehler wird hier berechnet und durch einen Fehlerbalken angezeigt, wo ein glatter Kurvenverlauf einen kleineren statistischen Fehler vortäuschen könnte.

V Brennstoffzellen und Brennstoffzellenkatalysatoren

1. Funktionsweise einer Brennstoffzelle

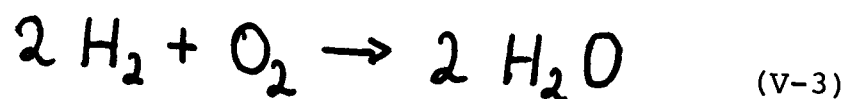
Will man die in chemischen Verbindungen gespeicherte Energie in elektrische Energie umwandeln, so tut man das gewöhnlich über den Umweg über die Verbrennung und eine Wärmekraftmaschine. Dabei wird der Wirkungsgrad durch den 2. Hauptsatz der Thermodynamik stark reduziert, d.h. es entsteht Abwärme. Eine Brennstoffzelle dient dazu, die Energieformumwandlung ohne diesen Umweg durchzuführen, so daß ein Wirkungsgrad von 100% im Prinzip erreichbar ist. Bei genauerer Betrachtung kommen jedoch noch Entropieverluste ΔS hinzu, die durch Volumenänderung der Reaktionspartner entstehen und dieselbe Größe wie beim Umweg über Wärmeenergie haben. Die freie Reaktionsenthalpie ist nämlich /28/

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (V-1)$$

wobei ΔH die Reaktionswärme und T die Arbeitstemperatur ist. Der ideale Wirkungsgrad ist somit

$$\eta_{id} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T \cdot \frac{\Delta S}{\Delta H} \quad (V-2)$$

Dies bedeutet, daß Brennstoffzellen nur bei niedriger Arbeitstemperatur T einen guten Wirkungsgrad haben. Für die Reaktion



ergibt sich z.B. $\eta_{id} = 83\%$ für flüssiges Wasser und

$\eta_{id} = 94\%$ für Dampf als Reaktionsprodukt, wenn die Arbeitstemperatur 25°C gewählt wird. Da bei solch niedrigen Arbeitstemperaturen die Reaktion "von allein" (d.h. an nicht katalytisch wirkenden Elektroden) nur sehr langsam abläuft, ergibt sich an dieser Stelle die Notwendigkeit, Katalysatoren zu benutzen, um für technische Anwendung genügend große Reaktionsraten zu erhalten.

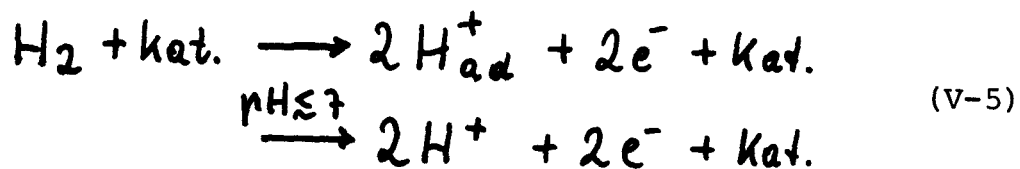
Die die Reaktion bewirkende elektromotorische Kraft (EMK) E° errechnet sich aus der freien Enthalpie ΔG zu

$$E^{\circ} = - \frac{\Delta G}{nF} = - \frac{1}{nF} \cdot (\Delta H - T\Delta S). \quad (\text{V-4})$$

F ist die Faraday-Konstante und n die Anzahl der Elektronen, die pro Formeleinheit am Strom beteiligt sind. E° beträgt für die Reaktion (V-3) bei Zimmertemperatur 1,23 V und sinkt mit steigender Temperatur ab.

Abb. 5 zeigt den Aufbau einer Brennstoffzelle. In einen Elektrolyten (1) sind zwei Elektroden gebracht (3 und 5), die aus leitendem unterstützten Katalysatormaterial bestehen. Von der einen Seite wird der Elektrolyt, von der anderen das Reaktionsgas auf den Katalysator gedrückt, so daß im Inneren der Poren Dreiphasengebiete entstehen, in denen die Teilreaktionen stattfinden. Ein Diaphragma verhindert die Entstehung von Knallgas in und über dem Elektrolyten.

Am anodischen Katalysator erfolgt die Spaltung und Adsorption des Wasserstoffs, der in sauren Elektrolyten dann in Lösung geht:



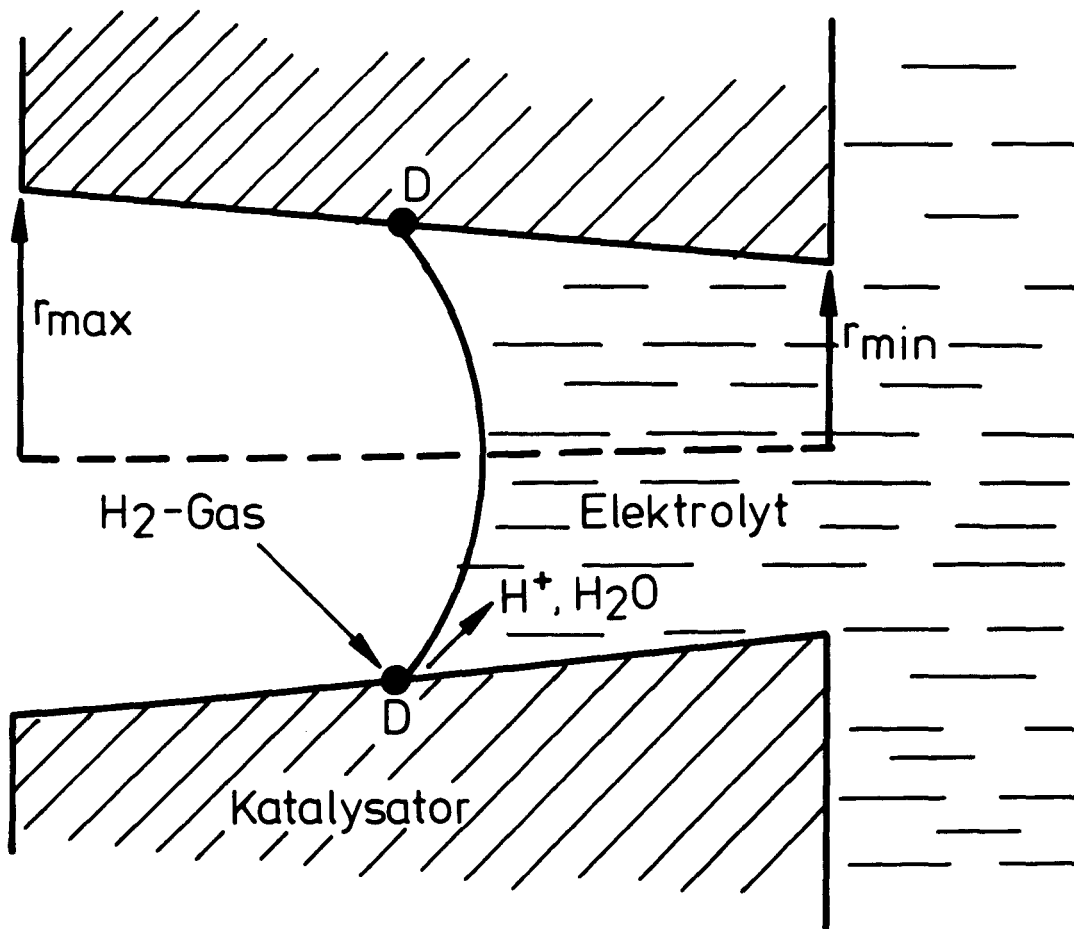
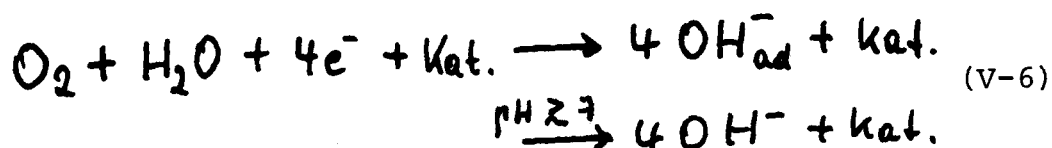


Abb. 6

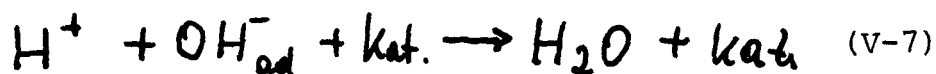
Mikropore im Katalysator

Zwischen Elektrolyt und Gas bildet sich ein Meniskus, dessen Berührungslinie D mit dem Katalysator die Dreiphasenzone darstellt.

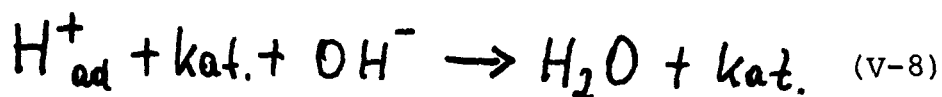
Als Katalysator für saure Elektrolyten hat sich Wolframcarbid bewährt, für alkalische Elektrolyten Nickel. Am kathodischen Katalysator erfolgt analog die Spaltung des Sauerstoffs, die jedoch meist über komplizierte Umwegreaktionen (H_2O_2) erfolgt. Als Bruttoreaktion ergibt sich



Die Reaktion zu Wasser erfolgt im sauren Elektrolyten an der Kathode



im alkalischen Elektrolyten jedoch an der Anode



Als kathodischer Katalysator hat sich bisher Platin am besten bewährt.

Die Neutronenstreudaten der vorliegenden Arbeit betreffen die anodischen Katalysatoren Wolframcarbid und Nickel. Die Wirkungsweise dieser Katalysatoren wird mit Hilfe des Dreiphasenmodells erklärt /28/. Abb. 6 zeigt einen Schnitt durch eine ideale Pore im Katalysator. Der Gasdruck des Wasserstoffs wird vom Elektrolyten (auf der anderen Seite der Pore) durch den hydrostatischen Druck und den Kapillardruck $p_K = 2\sigma \cdot \cos \alpha / r$ ausgeglichen (r = Porenradius, σ = Oberflächenspannung, α = Benetzungswinkel). Es entsteht ein Meniskus, dessen Rand auf der Porenwand als Dreiphasengrenze bezeichnet wird. Hier findet die Adsorption und Spaltung des Wasserstoffs statt. Die Protonen müssen dann elektrolytseitig an dieser Stelle in Lösung

gehen (saurer Elektrolyt, WC-Katalysator) oder mit einem OH^- -Ion des Elektrolyten Wasser bilden (alkalischer Elektrolyt, Nickelkatalysator).

Die Aktivität des Katalysators (gemessen in mA Arbeitsstrom pro Gramm Katalysatorsubstanz) hängt u.a. vom langsamsten der einzelnen Schritte der Reaktion ab:

- (a) Antransport des Wasserstoffs
- (b) Chemisorption des H_2 -Moleküls
- (c) Überschreiten der Trennungslinie D (Diffusion)
- (d1) Desorption des Protons in die Lösung oder
- (d2) Reaktion mit OH^- zu Wasser (nach Antransport von OH^- durch Diffusion im Elektrolyten)
- (e) Abtransport des Reaktionsprodukts (H^+ oder H_2O)

Diese Vorgänge müssen alle auf ihre Bedeutung für die Brauchbarkeit des Katalysators hin untersucht werden. Die Neutronenstreuung kann Informationen über die Schritte (a), (b), (c) und (d) liefern.

2. Neutronenstreuung als Untersuchungsmethode für katalytische Reaktionen

Die Untersuchung der Diffusion von adsorbierten Atomen und Molekülen kann mit quasielastischer Neutronenstreuung erfolgen. Sie spielt nach /24/28/ sowohl eine Rolle beim Antransport des Wasserstoffs (Punkt a) als auch beim Überschreiten der Trennungslinie D (Punkt c). Findet keine Diffusion statt, so ist die elastische Linie im Neutronenstreuspektrum unverbreitert; andernfalls bekommt sie entsprechend der Bewegungsart (Oberflächengas, Oberflächengittergas oder stochastische Bewegung) eine charakteristische Form (siehe Kapitel IV). Ihre Analyse führt zur Bestimmung der Diffusionskonstanten, die dann in die Reaktionsratengleichung eingeht.

Die chemischen Reaktionen (b) und (d) (Adsorption und Desorption) können durch die "Absolute Raten-Theorie" (ART) /29/ beschrieben werden. Diese besagt, daß die Reaktions-

rate K ein Arrheniusverhalten zeigt:

$$K = \nu \cdot e^{-F_B / k T} \quad (V-9)$$

Darin ist F_B die Höhe der Energiebarriere. Der Vorfaktor ist im Bereich der Gültigkeit der ART einfach proportional zur mittleren Schwingungsfrequenz der Reaktionspartner vor der Reaktion. (Krümmung des Potentials zwischen den Reaktionspartnern längs des Reaktionsweges.) Außerhalb des Gültigkeitsbereichs der ART hängt der Vorfaktor noch von anderen Parametern in komplizierter Weise ab /30/ /31/32/, jedoch gehen auch hier die Schwingungsfrequenzen ein. Die Frequenzverteilung $V(\omega)$ der Reaktionspartner an der Oberfläche kann mit Hilfe der unelastischen Neutronenstreuung bestimmt werden. Die entsprechenden Zusammenhänge sind in Kapitel IV angegeben.

In der vorliegenden Arbeit wurde jeweils eine Gruppe von mehr oder weniger aktiven Katalysatoren untersucht, um Korrelationen zwischen den Neutronenstreudaten und der Aktivität feststellen zu können und so zu Aussagen darüber zu kommen, ob die untersuchten Eigenschaften die Aktivität beeinflussen. Bei der Diskussion der Daten wird sich zeigen, daß, um zu abschließenden Interpretationen kommen zu können, noch ergänzende Messungen an anderen Spektrometern notwendig wären.

VI Wasserstoff und Wasser auf Nickel

1. Einführung

Das System Wasserstoff/Nickel ist eines der am intensivsten untersuchten Adsorbatsysteme. Insbesondere wurden eine große Anzahl von Molekülorbital-, Hartree-Fock- und anderen Rechnungen für die Chemisorption auf verschiedenen Einkristalloberflächen sowie auf Clustern ausgeführt /33/ und mit einer Vielzahl von Experimenten mit verschiedenen Methoden wie LEED /34/, Photoemission /35/, Photoelektronenemission /36/, IR-Absorption /37/ und EELS /38/ verglichen. Dabei interessierten meist die elektronischen Eigenschaften des Spektrums. Die Neutronenstreuemessungen am System Wasserstoff/Nickel /39/40/41/ stehen vornehmlich unter dem Aspekt der heterogenen Katalyse, weil, wie in der Einleitung diskutiert, mit Neutronen die Bewegung der Atomkerne untersucht wird und nur Messungen an Pulverproben mit großer spezifischer Oberfläche möglich sind (Raney-Nickel).

Die Auswertung der Daten von /39/40/41/ zeigen im wesentlichen folgende Ergebnisse:

- (1) Die Frequenzverteilung des entgasten Katalysators nach Gl. (IV-12) zeigt neben den Phononen auch Magnonen /39/. Mehrquantenprozesse in der Neutronenstreuung unter den Bedingungen von /39/ spielen keine Rolle.
- (2) Die aus der Verbreiterung der elastischen Linie entsprechend Gl. (IV-9) bestimmte Diffusionskonstante ist $D=10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec.}$ /40/.
- (3) Das unelastische Spektrum des adsorbierten Wasserstoffs zeigt zum einen ein niederfrequentes Mitschwingen mit den Oberflächen-Nickelatomen und außerdem Schwingungen bei 120 meV, 240 meV und 360 meV /41/.

Außerdem gibt es kürzlich vorgetragene Raman -Messungen an Wasserstoff auf Raney-Nickel /26/, die Schwingungen bei 251 meV, 247 meV, 117 meV, 115 meV, 90 meV und 84 meV zeigen.

Das System Wasser/Nickel ist in einem geringeren Maße untersucht worden. In /42/ wird Auger-Spektroskopie daran unter dem Aspekt der Störung anderer Messungen diskutiert. Weitere Arbeiten /43/ befassen sich mit elektronenstimulierter Desorption von H_2O von reinem, graphitisiertem und carborisiertem Nickel. Es wird ein zu ν in Gl. (V-9) analoger Frequenzfaktor von $10^{14}/\text{sec.}$ angegeben.

In der vorliegenden Arbeit werden drei Nickel-Katalysatoren nach folgenden Gesichtspunkten untersucht:

- a) Wie unterscheiden sich die Neutronenspektren der entgasten Katalysatoren und was ist die Ursache dafür?
- b) Welche Bewegungszustände nehmen adsorbierter Wasserstoff und Wasser auf verschiedenen Katalysatoren an?
- c) Wie werden diese Zustände durch ein Vorbelegen mit dem jeweils anderen Adsorbens geändert?

2. Übersicht über die Messungen an den Nickelproben

Raney-Nickel ist ein Nickel-Katalysator mit einer sehr großen BET-Oberfläche (ca. $100 \text{ m}^2/\text{g}$). Es wird dargestellt, indem aus einer Nickel-Aluminium-Legierung mittels NaOH das Aluminium herausgelöst wird, so daß ein Nickel-"Schwamm" großer Oberfläche übrig bleibt. Na^+ , H^+ und OH^- wird durch mehrfaches Spülen mit Wasserstoff und anschließendes Abpumpen entfernt.

Tabelle 1

Übersicht über die Messungen an Nickelkatalysatoren

Messung Nr.	Probe Nr.	Herkunft, Art	Druck des adsorbierten Wasserstoffs (Torr)	Druck des adsorbierten Wassers (Torr)
1	I	Institut de la Recherche la Catalyse. 100g Raney- Nickel	$(< 10^{-7})$	0
2			-	4
3			870	(4)
4	II	Gleiches Her- stellungsver- fahren wie Probe I, zu- vor am IN 10 gemessen	$\sim 10^{-3}$	0
5			$(\sim 10^{-3})$	18
6	III	Fa. Degussa, Hanau: 100g Industrieller Nickel-Kata- lysator	$\sim 10^{-3}$	0
7			5300	0
8	IV	R. Tennisson, BP Forschungs- labor: 23g graphitun- terstütztes Nickel; 10% Ni	$(< 10^{-7})$	0
9			10^{-3}	0

Die Schwammstruktur des Nickels ist ähnlich der von Clustern, die in theoretischen Arbeiten angesetzt werden. Deshalb können Messungen an Raney-Nickel zum Vergleich mit solchen Rechnungen herangezogen werden. Bei Probe I, II und III (siehe Tabelle 1) handelt es sich um Raney-Nickel mit $100 \text{ m}^2/\text{g}$ BET-Oberfläche. Probe I und II stammen aus derselben Charge und wurden im "Institut de la Recherche sur la Catalyse" in Villeurbanne hergestellt. Der Restgasdruck war kleiner als 10^{-7} Torr. Probe I wurde im entgasten Zustand gemessen (Messung 1), danach wurden 630 cm^3 (STP) Wasser bei 4 Torr Enddruck adsorbiert (Messung 2) und schließlich wurden darüber 1400 cm^3 (STP) Wasserstoff bei 870 Torr Druck adsorbiert (Messung 3). Die Messungen an Probe II sollen zeigen, ob die Meßergebnisse von der Reihenfolge der Adsorption abhängen. Deshalb wurde zunächst eine Messung mit 1000 cm^3 adsorbiertem Wasserstoff ausgeführt (Messung 4). Dieser war während der Messung /40/ am IN-10 im Institut Laue-Langevin in Grenoble adsorbiert worden. Danach wurden 460 cm^3 (STP) Wasser bei 18 Torr Druck adsorbiert.

Bei Probe III handelt es sich um einen industriellen Raney-Nickel-Katalysator von der Fa. Degussa/Hanau. Er wird im Wasser suspendiert geliefert. Das Wasser wird durch Methanol ersetzt und dieses dann durch Abpumpen entfernt. Danach wird mehrmals 7 atm Wasserstoffgas auf die Probe gedrückt und anschließend bei 100°C auf 10^{-3} Torr abgepumpt. Messung 6 erfolgte im abgepumpten Zustand (10^{-3} Torr) von Probe III, Messung 7 mit adsorbiertem Wasserstoff (5300 Torr). Mit dieser Probe soll ein Katalysator unter "Betriebsbedingungen" untersucht werden, d.h. auf den (irreversibel) mit H vorbeladenen Katalysator ist eine "2.Schicht" Wasserstoff aufgebracht, deren Verhalten untersucht wird.

Raney-Nickel ist nicht eigentlich ein Gleichgewichtssystem, weil Erhitzen ein Rekristallisieren des Nickels ermöglicht. Deshalb sollte durch Vergleich mit einer graphitunterstützten Nickelprobe untersucht werden, ob dies einen Einfluß auf die Bewegung des adsorbierten Wasserstoffs hat. Diese Probe (IV) wurde von S.R. Tennison, B.P. Research Center in Sunbury-on-Thames, bei 500°C in Wasserstoffatmosphäre präpariert. Von den 23g Probensubstanz sind 10% Nickel. Die Probe wurde bei 400°C mit einer Kryopumpe eine Woche lang evakuiert (Druck $< 10^{-7}$ Torr) und dann gemessen (Messung 8). Danach wurde sie mit H₂-Gas beladen und auf 10^{-3} Torr abgepumpt (Messung 9). Alle Messungen erfolgten bei Zimmertemperatur (300 K).

3. Diskussion der Ergebnisse

a) Entgastes Nickel

Abb. 7 zeigt das unelastische, entsprechend Gl.(IV-15) korrigierte Flugzeitspektrum der entgasten Probe I (Messung 1) und die zugehörige Frequenzverteilung entsprechend Gl. (IV-12). Man erkennt, daß bei 35 meV ($\lambda = 1.4 \text{ \AA}$) das Gitterfrequenzspektrum des Nickels zu Ende ist. Zur Streuung oberhalb davon tragen sowohl Magnonen bei als auch geringfügige H⁺- und OH⁻-Verunreinigungen durch den Herstellungsprozeß der Probe. /66/67/ Außerdem kann man ein Phänomen der kohärenten Streuung beobachten: Ein Phononenpeak bewegt sich (als Funktion des Streuwinkels) im Flugzeitbild (7a) von 1,8 Å nach ca. 3 Å und im Frequenzbild (7b) von 15 meV nach 4 meV auf den bei $\lambda = 3,09 \text{ \AA}^{-1}$ liegenden $\langle 111 \rangle$ -Bragg Reflex des Nickels zu, der im elastischen Spektrum nicht erscheint, da beim größten Streuwinkel des Spektrometers für elastische Streuung erst $\lambda = 2,58 \text{ \AA}^{-1}$ ist. Dabei erfolgt bei der Messung eine Mittelung über die verschiedenen Ausbreitungs- und Polarisationsrichtungen der Pho-

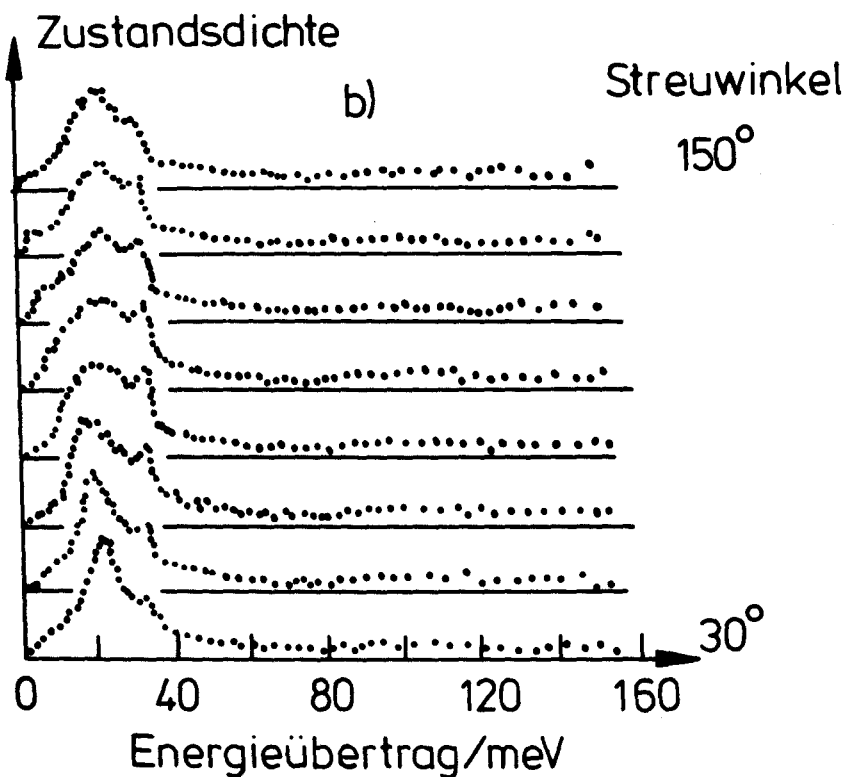
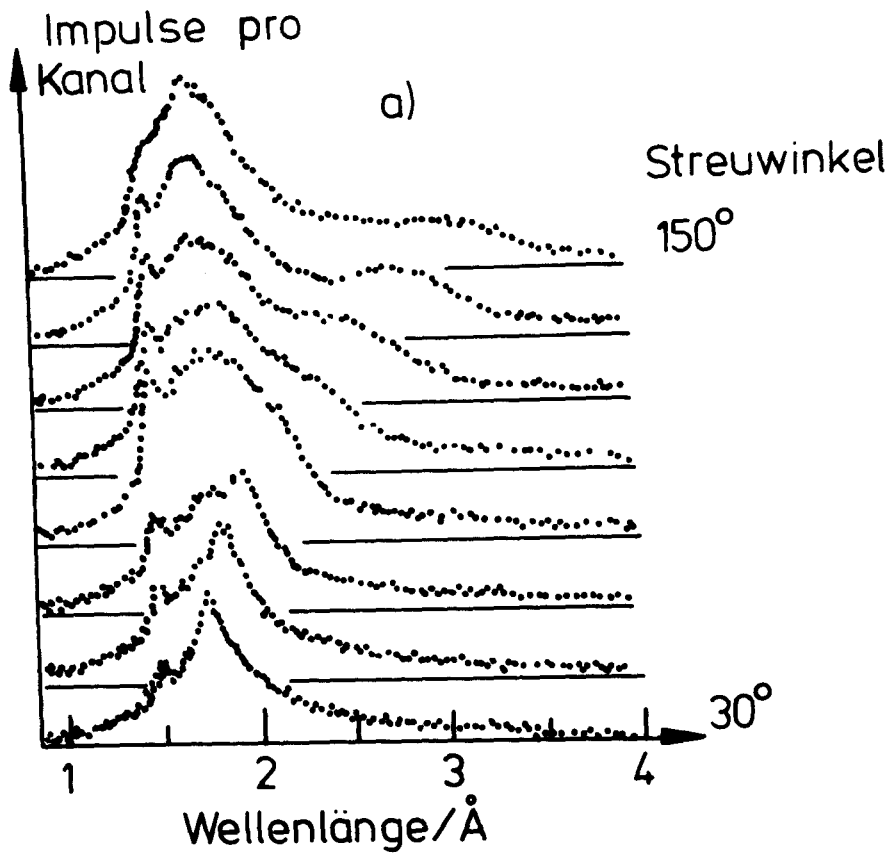


Abb. 7

Unelastisches Neutronenspektrum von Raney-Nickel Probe I, Messung 1
 a) Flugzeit- (bzw. Wellenlängen-) Spektrum. Die Einfallswellenlänge ist 4,8 Å.
 b) Daten auf Zustandsdichte als Funktion des Energieübertrags umgerechnet.

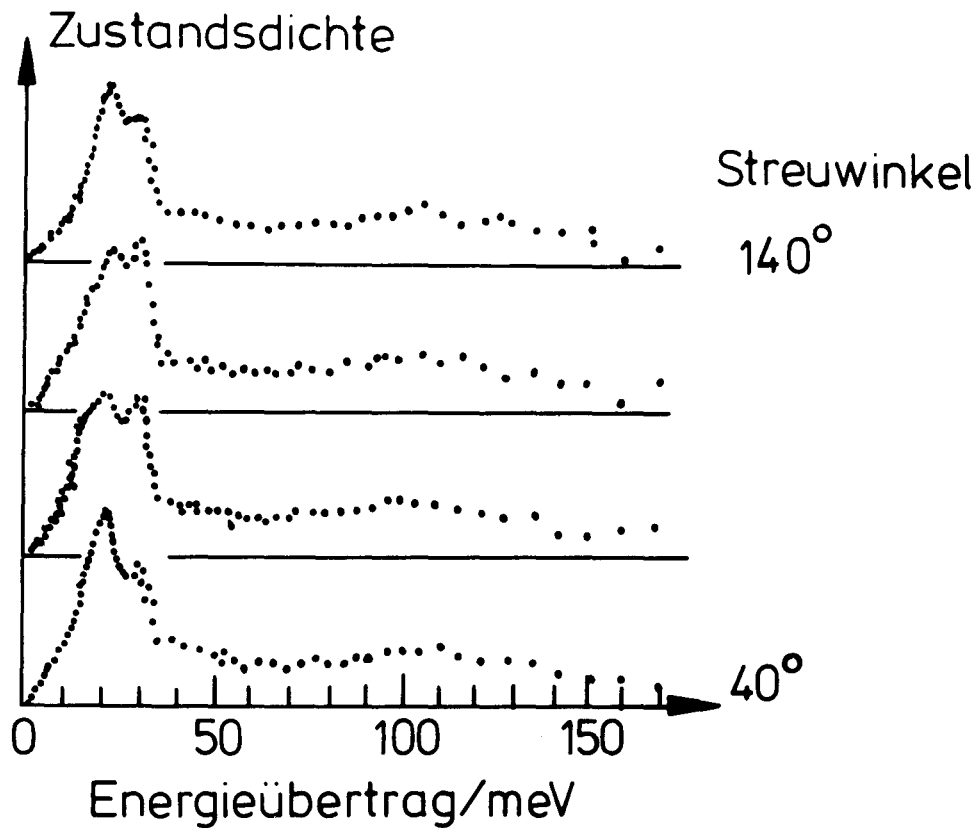


Abb. 8

Zustandsdichte eines Raney Nickel-Katalysators mit Resten von chemisorbiertem Wasserstoff (Probe III, Messung 6)
Die Streuung oberhalb von 35 meV ist intensiver als bei Raney-Nickel ohne chemisorbierten Wasserstoff (Abb. 7)

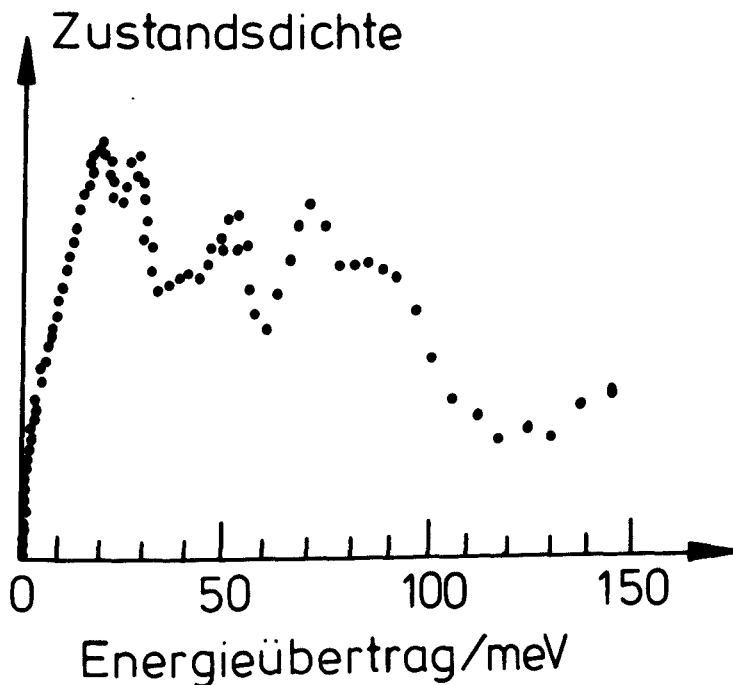


Abb. 9

Zustandsdichte der graphitunterstützten Nickelprobe (Probe IV, Messung 8). Die Daten aller Streuwinkel sind aufaddiert. Das Spektrum enthält Schwingungen des Nickelgitters und des Graphitgitters.

nenen, da es sich ja um eine Pulverprobe handelt. Außerdem können zwei van Hove-Peaks (inkohärent) bei $\omega = 22$ meV und $\omega = 33$ meV beobachtet werden.

Abb. 8 zeigt die Frequenzverteilung von Probe III (Messung 6), die dieselbe Struktur hat. Der winkelabhängige Phononenpeak ist wegen der Zusammenfassung von acht Streuwinkeln nicht mehr so gut zu erkennen. Das Intensitätsband oberhalb von 35 meV ist wesentlich intensiver, was, wie erwartet, darauf zurückzuführen ist, daß hier bei dem schwachen Abpumpen auf 10^{-3} Torr irreversibel adsorbierter Wasserstoff zurückgeblieben ist, der hochfrequente Schwingungen gegen die Nickeloberfläche ausführen kann.

Abb. 9 zeigt die Frequenzverteilung der Probe IV (Messung 8). Wegen der geringen Menge Probensubstanz wurden die Intensitäten aller Streuwinkel zusammengefaßt. Man erkennt außer den beiden Phononenpeaks des Nickels (22 meV, 32 meV) noch Schwingungen des Graphitgitters (55 meV, 75 meV, 90 meV), die entsprechend der höheren Debye-Temperatur von Graphit bei höheren Frequenzen liegen. Außerdem tritt bei 90° Streuwinkel der $\langle 200 \rangle$ -Bragg-Reflex des Graphitgitters auf. Bei Probe I und III war die elastische Streuung (oberhalb von 20° Streuwinkel) winkelunabhängig.

b) Wasserstoff und Wasser auf Raney-Nickel
von Villeurbanne (Proben I und II)

Abb. 10a zeigt die nach Gl. (IV-15) korrigierte Differenz zwischen Messung 2 und 1 (Tabelle I), d.h. die Wellenlängen-Verteilung der Streuung am auf Raney-Nickel adsorbierten Wasser. Die zugehörige elastische Linie ist in ihrer Intensität winkelunabhängig und zeigt keinerlei Verbreiterung gegenüber der Auflösungsfunktion. Dies bedeutet, daß die Diffusionskonstante $D < 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$ ist. Das unelastische Streubild sieht völlig anders aus als bei flüssigem oder physisorbiertem Wasser (siehe Kapitel VII-2: Wasser auf Wolframcarbid). Es gibt ein sehr breites Spektrum, das nach der Umrechnung in eine Frequenzverteilung (nach Gl. IV-12, Abb. 10b)

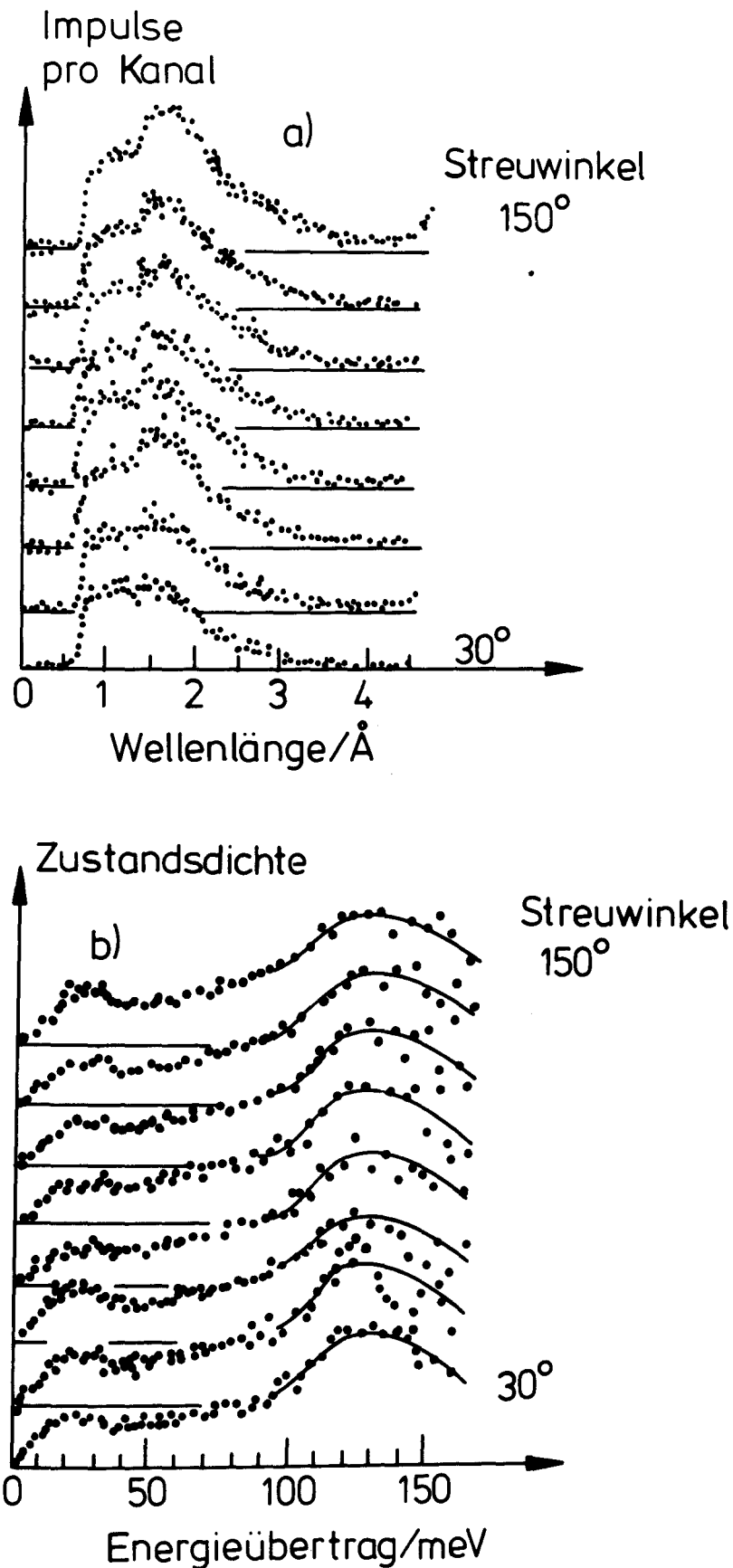


Abb. 10

Unelastisches Neutronenspektrum von Wasser, adsorbiert auf Raney-Nickel (Probe I)

a) Wellenlängenspektrum

Die Einfallswellenlänge (elastische Linie) liegt bei 4,8 Å

b) Zustandsdichte als Funktion des Energieübertrags. Die durchgezogenen Linien sind lediglich eine Hilfe für die Augen.

wegen der Inkohärenz der Streuung winkelunabhängig ist. Das chemisorbierte Wasser ist in Protonen und OH^- -Ionen gespalten. Die Spektralbereiche unter 40 meV und über 100 meV haben dieselbe Struktur, wie sie in /39/ für chemisorbierten Wasserstoff gefunden wurde, und es liegt deshalb nahe, diese Bereiche den Bewegungen der H^+ zuzuordnen. Das Energiegebiet dazwischen würde dann von der Streuung an den OH^- -Ionen herrühren, deren Dreh- und Pendelbewegungen möglicherweise in diesem Frequenzgebiet liegen. Der Grund, warum trotz der guten Auflösung auf diesem Maßstab (Breite der Auflösungsfunktion etwa 6 Datenpunkte) sich solch eine breite, relativ unstrukturierte Verteilung ergibt, wurde ausführlich in Kapitel IV-1f diskutiert.

Mit Probe II wurde der Versuch gemacht, auf eine mit Wasserstoff vorbeladene Probe Wasser zu adsorbieren. Es ließ sich zwar bei 18 Torr nur etwas weniger Wasser adsorbieren als auf Probe I (460 cm^3 STP), das Streubild entspricht jedoch völlig dem von Abb. 10 (H_2O auf der reinen Oberfläche): eine unverbreiterte elastische Linie und ein fast kontinuierliches Frequenzspektrum, das auf Protonen- und OH^- -Ionenbewegung schließen läßt. Vorbelegung mit Wasserstoff ändert also die Eigenschaften des adsorbierten Wassers nur wenig.

Um zu untersuchen, welchen Einfluß die Reihenfolge der Adsorption von Wasserstoff und Wasser auf die Eigenschaften des adsorbierten Wasserstoffs hat, wurde auf Probe I, nachdem sie für Messung 2 mit Wasser vorbelagt war, noch 1400 cm^3 Wasserstoff adsorbiert. Das Ergebnis, wieder nach Umrechnung in eine Frequenzverteilung (Abb. 11), ist überraschend: Der zusätzlich adsorbierte Wasserstoff zeigt auch Streuung im Gebiet zwischen 40 und 100 meV, wo bei Adsorption auf der entgasten Oberfläche nur wenig Streuintensität zu beobachten ist /39/. Neben der Bewegung von einzelnen Protonen haben sich anscheinend mit dem zuvor adsorbierten Wasser H_3O -Komplex gebildet, wie es aufgrund anderer Messungen /28/ auch möglich erscheint. Diese Komplexe füh-

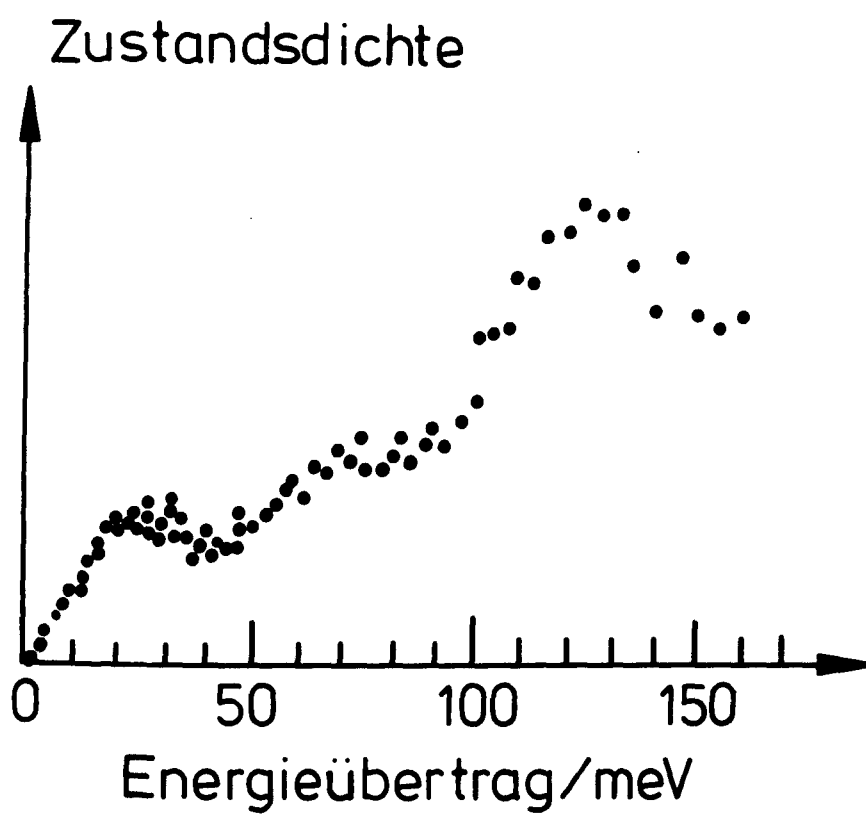


Abb. 11

Zustandsdichte von Wasserstoff auf einer mit Wasser vorbelegten Raney-Nickel-Probe. (Probe I, Differenz von Messung 3 und 2)

ren, ähnlich wie OH-Gruppen, Dreh- oder Pendelbewegungen aus, die zu Streuung in diesem Gebiet Anlaß geben und diffundieren langsam oder gar nicht ($D < 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec.}$), wie die unverbreiterte elastische Linie zeigt.

Für eine genauere Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung der Wasser- und Wasserstoffadsorption, müßte man eine Serie von Messungen als Funktion von Bedeckungsgrad und Temperatur ausführen. Dies ist jedoch mit dem SV5-C-Spektrometer nicht möglich: Bei tiefen Temperaturen sind die Schwingungen nicht angeregt, und deshalb müßte mit großer Einfallsenergie (einige 100 meV) und Energieverlust der Neutronen gemessen werden, wie die für das System Wasserstoff/Nickel mit dem IN1-Spektrometer am ILL in Grenoble getan wurde /41/. Für Messungen bei kleinem Bedeckungsgrad genügt die Gesamtzahl der streuenden Protonen nicht. Eine Verlängerung der Meßzeiten (bei der vorliegenden Arbeit etwa 1 Woche pro Datensatz) ist nicht möglich, da nicht alle Komponenten des Spektrometers für so lange Zeit ausreichend stabil sind. Solche Messungen sind nur bei größerem Neutronenfluß und gleichzeitig größerer Menge Katalysatorsubstanz am Probenort (mehrere Kg) sinnvoll, wie etwa am inversen Flugzeitspektrometer am gepulsten Reaktor in Dubna.

Aus den vorliegenden Messungen kann jedoch schon geschlossen werden, daß Wasserstoff und Wasser in der Nähe der Monoschichtbelegung sich nur wenig gegenseitig beeinflussen.

c) Wasserstoff auf einem mit Wasserstoff schon vorbeladenen Raney-Nickel-Katalysator

Als nächstes sollte untersucht werden, ob sich Wasserstoff, der auf einer schon mit einer Monoschicht Wasserstoff vorbeladenen Probe anders verhält als diese erste Schicht. Wasserstoff in einem solchen Zustand ist in Brennstoffzellen ja auch immer vorhanden, da mit mehreren atm Druck gearbeitet wird und man kann erwarten,

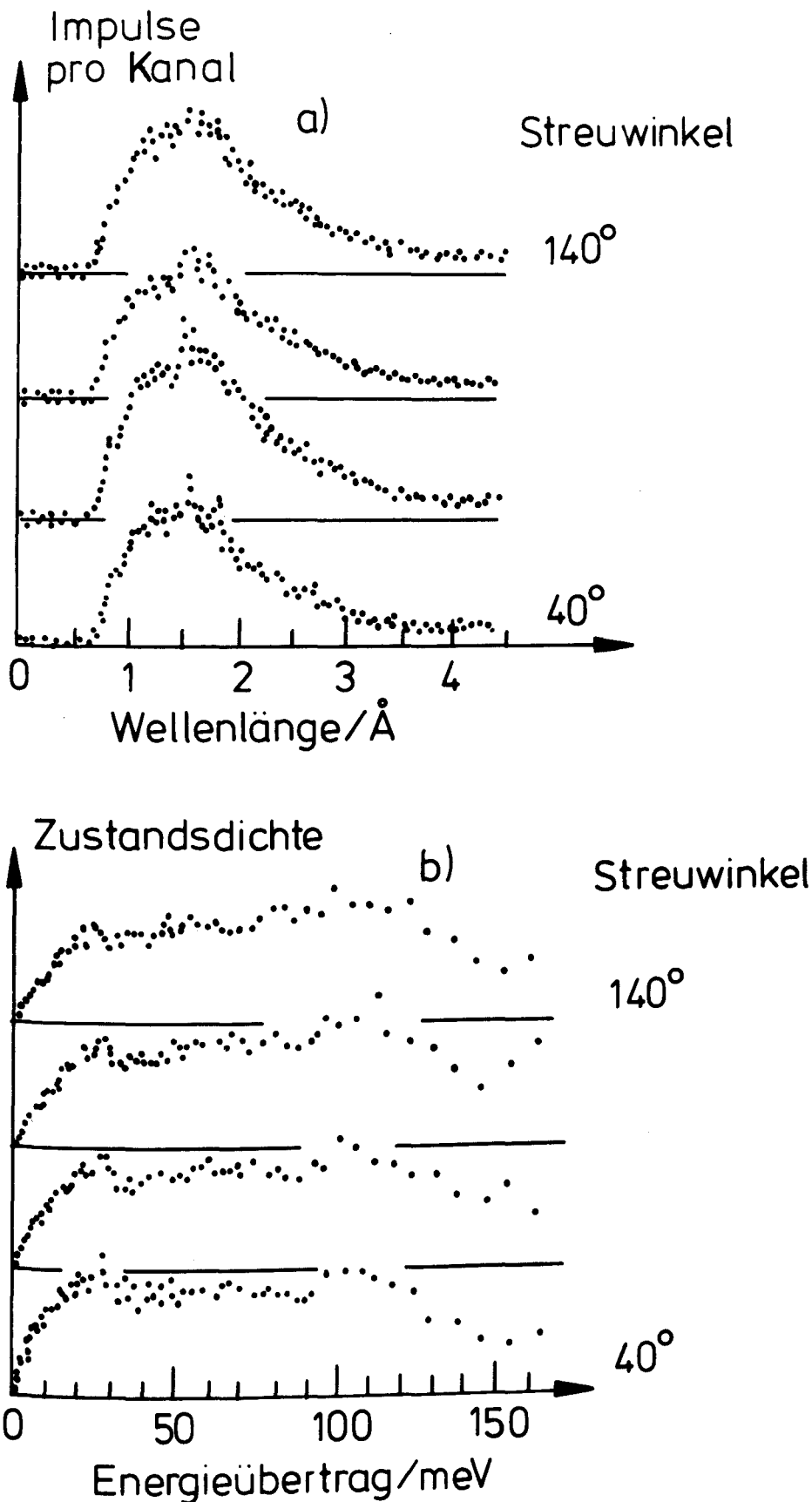


Abb. 12

Wasserstoff auf einem mit Wasserstoff vorbeladenen Raney-Nickel Katalysator (Probe III, Differenz von Messung 7 und 6)

a) Wellenlängenspektrum

Die Einfallswellenlänge (elast. Linie) liegt bei 4,8 Å

b) Zustandsdichte als Funktion des Energieübertrages

daß dieser leichter beweglich ist als der in der ersten Schicht adsorbierte Wasserstoff. Die Untersuchung erfolgte an Probe III und das Ergebnis - als Flugzeitspektrum und als Frequenzverteilung der korrigierten Differenz von Messung 7 und 6 - ist in Abb. 12 dargestellt. Die elastische Linie ist wieder winkelunabhängig und unverbreitert, was bedeutet, daß auch in der zweiten Schicht der Wasserstoff nur geringfügig diffundiert. Das unelastische Spektrum ist anders als das des Wasserstoffs der ersten Schicht (siehe Abb. 5 in der Arbeit /39/). Bei kleinen Energieüberträgen bis 20 meV ergibt sich ein linearer Anstieg in der Frequenzverteilung, der dann in ein Kontinuum bis zu 150 meV hin einmündet, das im Rahmen der statistischen Fehler strukturlos ist. Es gibt weder die van Hove-Singularitäten des Nickelgitters bei 20 meV, noch sind die Schwingungen senkrecht zur Oberfläche bei ca. 120 meV deutlich abgehoben. Wäre der Wasserstoff in dem Sinne physisorbiert, daß er frei rotieren kann, so würde, wenn man der Diskussion in Abschnitt IV-1b folgt, bei $\omega_R = 14,5$ meV eine Rotationslinie zu sehen sein, wie sie z.B. für Wasserstoff auf Aktivkohle oder Graphit gefunden worden ist /44/ und die elastische Intensität müßte als Funktion des Streuwinkels wie $j_0^2(Q \cdot g)$ abfallen (Gl. IV-4). Dies ist jedoch nicht der Fall, so daß geschlossen werden muß, daß der Wasserstoff auch in der zweiten Schicht noch dissoziiert ist. Dies deuten auch unveröffentlichte temperaturabhängige Messungen von I. Natkaniec /45/ an der selben Probe an. Der Wasserstoff ist jedoch in einem anderen Zustand als der der ersten Schicht: Die Kopplung an die Nickeloberfläche ist nicht mehr so starr.

d) Wasserstoff auf Graphitunterstütztem Nickel

Abb. 13 zeigt die Frequenzverteilung des auf graphitunterstütztem Nickel (Probe IV) adsorbierten Wasserstoffs (Differenz von Messung 8 und 9). Wegen der geringen Oberfläche und deshalb der geringen adsorbierten Menge sind die statistischen Fehler der Messung sehr groß. Darum

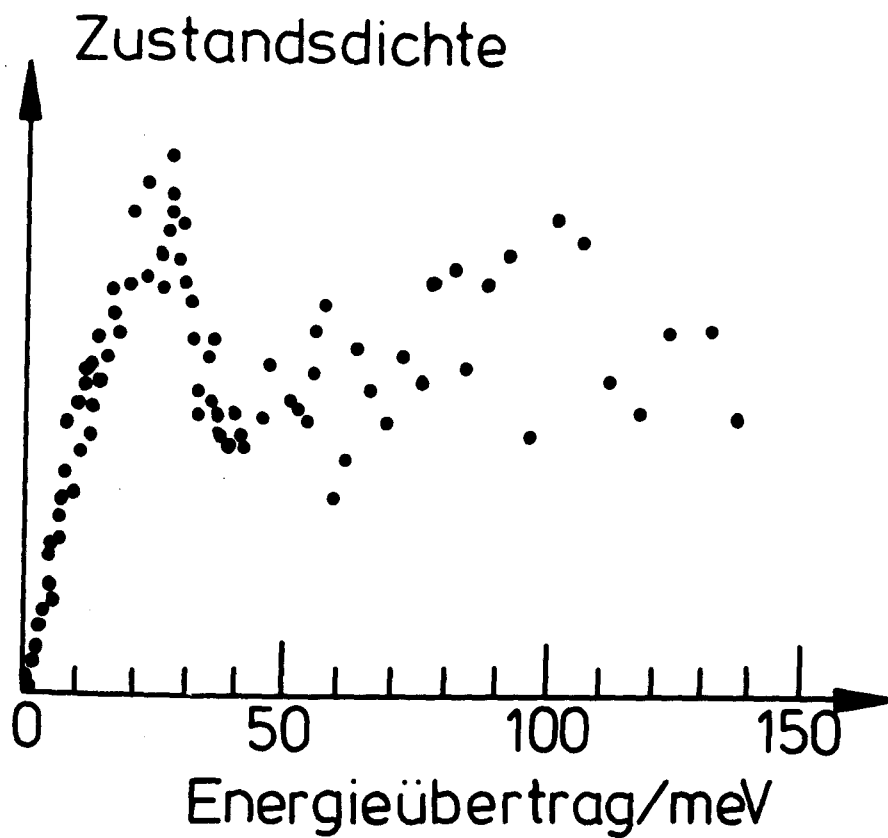


Abb. 13

Zustandsdichte von Wasserstoff auf graphitunterstütztem Nickel
(Probe IV, Differenz von Messung 9 und 8). Die Daten aller Streu-
winkel sind aufaddiert.

wurden die Daten aller 64 Streuwinkel aufaddiert. Man kann jedoch erkennen, daß sich kaum Unterschiede zu Wasserstoff auf Raney-Nickel ergeben: Man erkennt sowohl Mitschwingen mit dem Nickel bei Frequenzen unter 35 meV und die Schwingungen senkrecht zur Oberfläche bei ca. 100 meV. Daß auch Streuung in dem Gebiet dazwischen auftritt, hat seine Ursache darin, daß ein kleiner Teil des Wasserstoffs auch auf dem unterstützenden Graphit adsorbiert ist und mit diesem mitschwingt. Diese Schwingungen liegen gerade in diesem Bereich (vgl. Abb. 9).

4. Zusammenfassung

Die Messungen an den entgasten Nickelkatalysatoren zeigen, daß je nach Vorbehandlung der Proben, mehr oder weniger adsorbierter Wasserstoff oder Wasser vom Herstellungsprozeß noch in der Probe vorhanden ist. Dies gibt dann Anlaß zu Schwingungen oberhalb von 100 meV.

Die Adsorption von Wasserstoff und von Wasser (Probe I und II) bei etwa einer Monoschicht erfolgt unabhängig voneinander und behindert sich gegenseitig nur wenig. Die Messungen können mit der Bildung von H_3O -Komplexen erklärt werden. Dies bedeutet für das oben diskutierte Dreiphasenmodell, daß die Dreiphasenzone D in Abb. 5 nicht sehr klein ist, sondern in einem relativ großen Gebiet in der Pore adsorbierter Wasserstoff und Wasser nebeneinander existieren können. Damit verringert sich die Bedeutung der relativ kleinen Diffusionskonstante, die in allen Fällen nicht zu einer Verbreiterung der elastischen Linie am SV5-C führte, woraus sich die Abschätzung $D < 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec.}$ ergibt.

Wasserstoff auf einer mit Wasserstoff schon vorbeladenen Probe (Probe III) verhält sich anders als Wasserstoff in der "ersten Schicht": Die Diffusion ist zwar noch immer klein, aber die Frequenzverteilung des Systems wird ein strukturloses Band; es erfolgt kein bevorzugtes Mit-

schwingen mit der Oberfläche.

Die Messung an Wasserstoff auf Graphitunterstütztem Nickel gibt keinerlei Hinweise darauf, daß die Messungen an Raney-Nickel (das sich wegen des Herstellungsverfahrens nicht im thermischen Gleichgewicht befindet (sintern)) nicht auch für andere Nickelproben repräsentativ wäre, die wegen der geringeren Oberfläche Neutronenstreuungsmessungen nur schlecht zugänglich sind.

VII Wasser und Wasserstoff auf Wolframcarbid

1. Einführung

Wolframcarbid hat sich als brauchbare Katalysatorsubstanz für die anodische Oxidation von Wasserstoff mit sauren Elektrolyten erwiesen, jedoch hängt die erreichbare Stromdichte und damit die Aktivität des Katalysators von einer großen Anzahl von Parametern des Darstellungsverfahrens ab. Dazu liegt zwar sehr viel Erfahrung aber noch keine vollständige mikroskopische Theorie vor /48/49/50/. Nach AES- /51/ und XPS-Messungen /52/ gibt es in den obersten Schichten des Katalysators eine erhöhte Sauerstoffkonzentration, die mit der Aktivität korreliert ist. Reines Wolframcarbid und Wolframoxid sind jedoch inaktiv. Einige Arbeiten (z.B. /53/) geben an, daß der elektronische Zustand des Wolframs im Carbid der des aktiven Platins ähnelt; dem wird jedoch in einer neueren theoretischen Arbeit widersprochen: nur an Gitterfehlstellen oder bei Anlagerung von Sauerstoff kann diese Ähnlichkeit auftreten /54/.

Neutronenstreuemessungen an Wolframcarbidkatalysatoren sind bisher noch nicht durchgeführt worden. In der vorliegenden Arbeit wurden Wasserstoff und Wasser an fünf verschiedenen Wolframcarbidkatalysatoren adsorbiert und mit Neutronenstreuung untersucht. Die Proben wurden von R. Fleischmann vom Forschungslabor der AEG, Frankfurt, zur Verfügung gestellt (siehe Tabelle 2). Sie unterscheiden sich nur wenig in der BET-Oberfläche, jedoch relativ stark in der Zusammensetzung (Anteil an reinem WC) und im Sauerstoffgehalt. Die Aktivität ändert sich dabei um mehr als zwei Größenordnungen.

Ziel der Untersuchung war es, Korrelationen zwischen den Neutronenstreudaten und der Aktivität festzustellen, die Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus in der Brennstoffzelle erlauben.

2. Übersicht über die Messungen an den Wolframcarbidproben

Die gemessenen Wolframcarbidproben waren aus Wolframmetall oder Wolframoxidpulver durch Carborierung bei ca. 750°C mit CO-Gas oder CO/CO₂-Gasgemisch hergestellt und anschließend bei tieferer Temperatur in verschiedenem Umfang nachoxidiert worden. Dadurch kann die katalytische Aktivität erheblich verbessert werden /48/. Die Proben können danach mit Luft in Berührung kommen, ohne ihre Eigenschaften zu verändern.

Die Proben sind nach ihrer katalytischen Aktivität bezeichnet. Diese ist bei Probe A1 am geringsten, da es sich um reines WC handelt. Probe A35 wurde unter einem hohen Überschuß an Sauerstoff dargestellt. Bei den drei hochaktiven Proben wurden neben der Sauerstoffkonzentration auch andere Parameter verändert.

Vor den Neutronenstreuemessungen wurden die Proben jeweils auf 10^{-5} Torr bei 150°C evakuiert. Nach der Messung an der entgasten Probe wurde jeweils Wasser bei 18 Torr adsorbiert, die zweite Messung durchgeführt und schließlich Wasserstoff mit 2 atm. Druck zugeführt. Außer an Probe A1, an der nichts adsorbiert werden konnte, waren die adsorbierten Mengen an Wasser ähnlich, unterschieden sich jedoch - ohne Korrelation zur katalytischen Aktivität - in der Menge des adsorbierten Wasserstoffs. Insgesamt wurden also 13 Messungen ausgeführt (5 entgaste Katalysatoren und je 4 mit adsorbiertem Wasser und Wasserstoff) und in die Auswertung einbezogen. Außerdem wurde zu Vergleichszwecken flüssiges Wasser und Wasserstoffgas gemessen.

3. Diskussion der Ergebnisse

a) Entgastes Wolframcarbid

Kohlenstoff streut Neutronen kohärent ($\sigma_{\text{coh}} = 5.5$ barn), Wolfram jedoch kohärent ($\sigma_{\text{coh}} = 2,7$ barn) und inkohärent ($\sigma_{\text{inc}} = 3$ barn). Außerdem absorbiert Wolfram bei $\lambda = 1,08 \text{ \AA}$

Tabelle 2

Übersicht über die Wolframcarbidkatalysatoren

Bezeichnung des Katalysators nach seiner Aktivität	A 1	A 35	A 135	A 180	A 200
BET-Monoschicht- kapazität (m ² /g)	1,5	9	9	10	8
Gewichtsprozent Sauerstoff in der Probe	0,1	10	5,5	1,5	2,5
Adsorbierte Wassermoleküle pro W-Oberflächenatom	-	2	1	2	1
H ₂ O-Oberflächendiffusions- konstante (10 ⁻⁵ cm ² /sec)	-	0,5 \pm 0,2	1 \pm 0,5	2 \pm 1	1 \pm 0,5
Reorientierungszeit bei der Rotationsdiffusion des ad- sorbierten Wassers (10 ⁻¹² sec)	-	15 \pm 8	15 \pm 8	15 \pm 8	15 \pm 8
Mittlere quadratische Aus- lenkung der Protonen des ad- sorbierten Wassers (\AA) ²	-	0,2 \pm 0,1	0,3 \pm 0,1	0,4 \pm 0,1	0,3 \pm 0,1
relative Menge des chemi- sorbierten Wasserstoffs	0	8	1	6	2

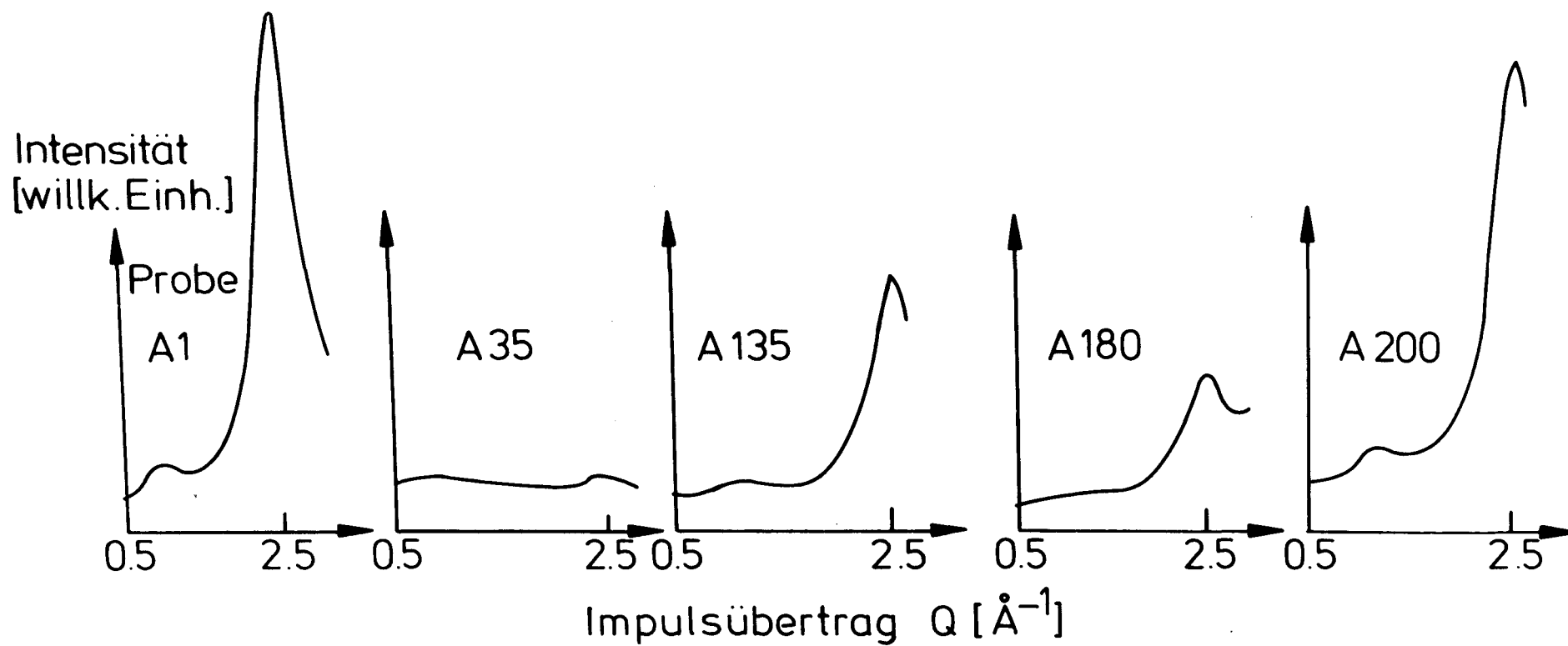


Abb. 14

Entgastes Wolframcarbid: Abhängigkeit der integrierten elastischen Intensität vom Neutronenimpulsübertrag für die 5 Proben

mit 11 barn Wirkungsquerschnitt. Das Streubild, nach Abzug einer Messung am leeren Probenhalter entsprechend Gl. (IV-15) ist daher ein Gemisch von kohärenter und inkohärenter Streuung. Die fünf Katalysatoren zeigen dabei beträchtliche Unterschiede.

Abb. 14 zeigt die integrierte elastische Intensität als Funktion des Impulsübertrags. Auf dem Sockel der inkohärenten Streuung des Wolframs sieht man - bei den verschiedenen Proben verschieden stark ausgeprägt - den $\langle 100 \rangle$ -Bragg-Reflex des hexagonalen WC-Gitters bei $Q = 2.5 \text{ \AA}^{-1}$, der außer bei Probe A1 immer auf $0,14 \text{ \AA}^{-1}$ bei halber Höhe verbreitert ist. Aus dieser Verbreiterung kann auf eine mittlere Teilchengröße von 90 \AA geschlossen werden, was in der Größenordnung zur gemessenen BET-Oberfläche paßt. Andeutungen von Kleinwinkelstreuung ($Q(\vartheta=20^\circ) = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$) sieht man jedoch nicht. Die Intensität des Bragg-Peaks ist korreliert mit dem Anteil der Probe, der tatsächlich ein hexagonales WC-Gitter bildet sowie mit der Störung des Gitters durch die Sauerstoffatome oder andere Herstellungsparameter. Die Höhe des Maximums muß dabei mit dem inkohärenten Untergrund verglichen werden. Probe A35 hat dieses Gitter offenbar gar nicht ausgebildet, sondern bildet wahrscheinlich eine Struktur mit kleineren Gitterabständen, wo die Bragg-Kante außerhalb des Bereichs des Spektrometers liegt. Dasselbe gilt für Probe A180. Dies müßte jedoch genauer mit einer Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Offenbar können diese Effekte jedoch nicht für die katalytische Aktivität wichtig sein, da sie nicht mit ihr korreliert sind.

Auch im unelastischen Spektrum spiegelt sich die Störung des Gitters wieder. Abb. 15 zeigt die nach Gl. (IV-12) in einer Frequenzverteilung umgerechneten Daten, wobei, wie in Kapitel IV diskutiert, die Winkelmittelung über die kohärenten Beiträge näherungsweise sich wie das inkohärente Spektrum verhält. Bei den Proben mit starkem $\langle 100 \rangle$ -Bragg-Reflex des hexagonalen WC-Gitters sind

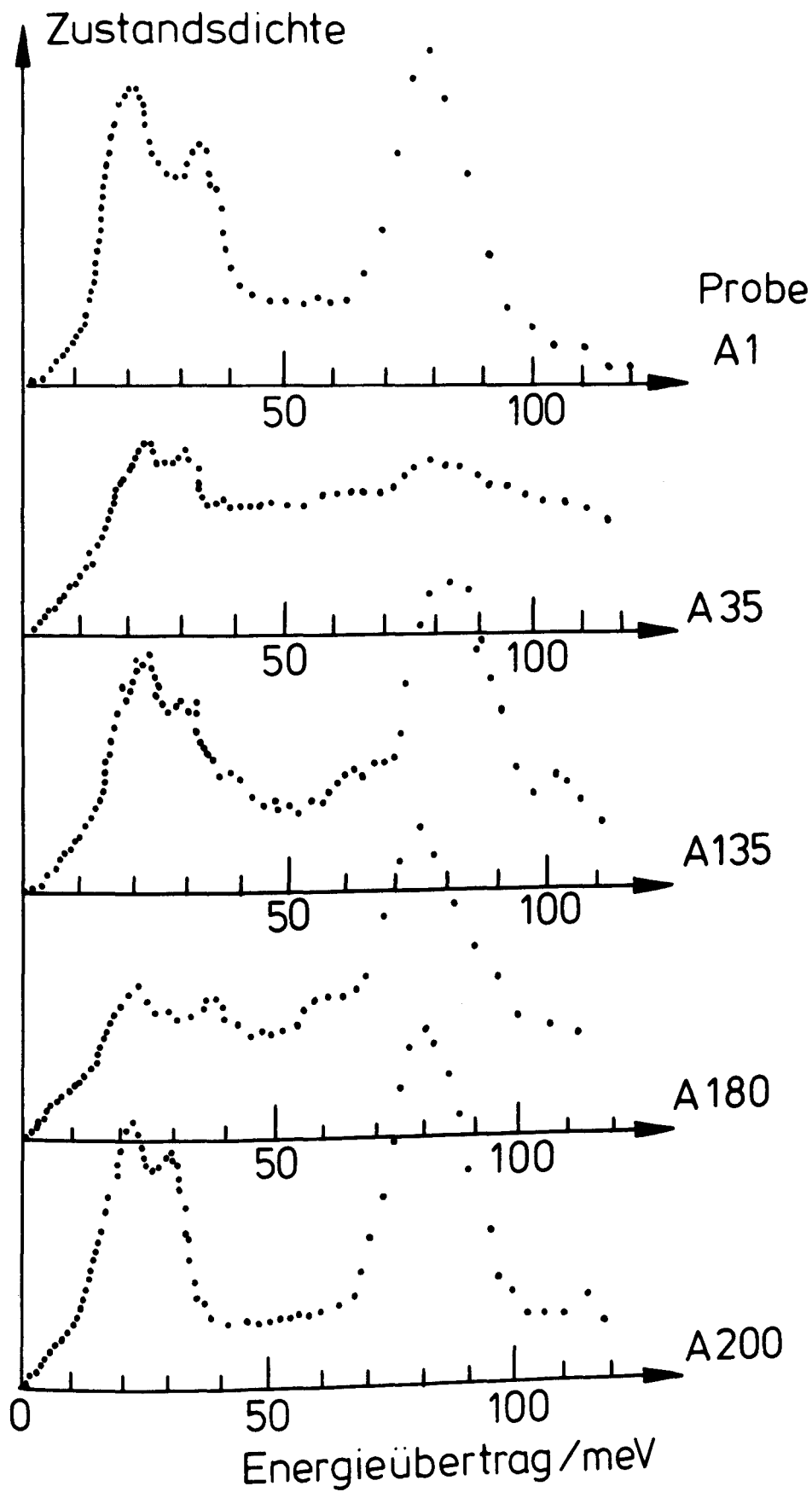


Abb. 15

Entgastetes Wolframcarbid: Zustandsdichten für die 5 Proben. Die Daten aller Streuwinkel sind aufaddiert.

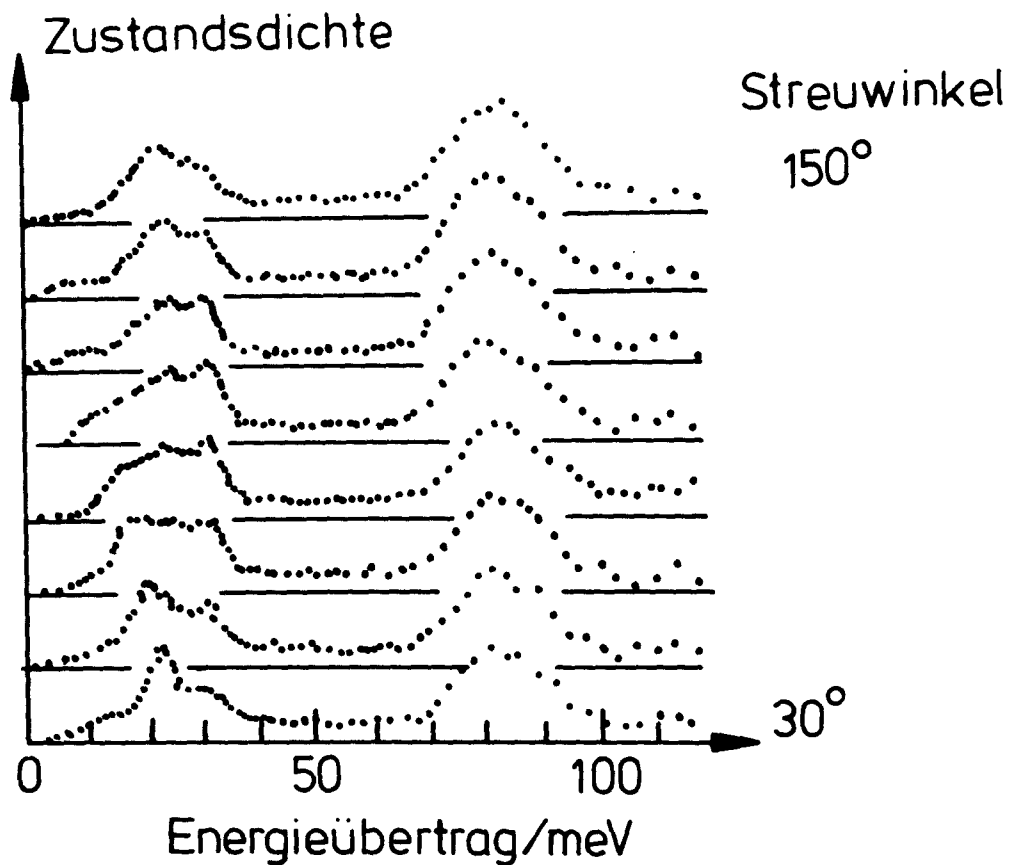


Abb. 16

Wolframcarbid A 200

Auf Zustandsdichte umgerechnetes unelastisches Neutronenspektrum. Da die Streuung teilweise kohärent ist, ist das Streubild winkelabhängig.

auch die van-Hove-Singularitäten bei 22 meV, 30 meV und 80 meV gut zu erkennen, bei den beiden anderen Proben gibt es solche bei 22 meV, 35 meV, 60 meV und 80 meV, die schwächer ausgeprägt sind. Neben dem gestörten WC-Gitter könnten sich auch danach Kristallite mit anderer Struktur in der Probe befinden. Erst bei dieser hohen Frequenz (mehr als doppelt so hoch wie bei Nickel) bricht das Spektrum ab. Der lineare Anstieg bei $\omega < 5 \text{ meV}$ in Abb. 15 hat - wie bei Nickel - seine Ursache in der mikrokristallinen Struktur des Pulvers und rundet sich etwas (quadratischer Anstieg beim Debye'schen Festkörper) bei dem schwächer gestörten Gitter von Probe A1.

In Abb. 16 ist die Winkelabhängigkeit des unelastischen Spektrums für Probe A200 gezeigt. Ähnliche Spektren ergeben sich auch für die anderen Proben. Der einzige winkelabhängige Effekt ist - ähnlich wie bei Nickel, Abb. 7b - die Verschiebung eines akustischen Phononenpeaks mit wachsendem Streuwinkel nach $\omega = 0$ hin und zwar auf den $\langle 100 \rangle$ -Braggpeak zu. Aussagen für die Katalyse lassen sich daraus jedoch nicht ableiten.

b) Wasser auf Wolframcarbid

Bei flüssigem Wasser beträgt die energetische Verbreiterung der elastischen Linie ein Mehrfaches der Auflösung des SV5-C-Spektrometers und ist deshalb gut zu beobachten /55/. Auf Wolframcarbid adsorbiertes Wasser hingegen zeigt eine viel schmalere elastische Linie, ist der Messung aber dennoch gut zugänglich. Abb. 17a zeigt die gemessenen Linienformen der Proben A35, A135 und A180 im Vergleich zur Auflösung bei zwei Streuwinkeln, wobei die Kurven alle auf gleiche Höhe normiert wurden. Beim Streuwinkel von 28° ist zum Vergleich außerdem die durch dreidimensionale Diffusion sehr viel stärker verbreiterte Linie von flüssigem Wasser gezeigt, obwohl die Diffusionskonstante etwa gleich groß ist /55/. Die Ursache dafür wurde in Kapitel IV-1d und in /22/ diskutiert. Zur Erklärung der Linienform des adsorbierten Wassers wurde das in Kapitel IV-1e eingeführte Rotationsdiffusionsmodell benutzt und die sich ergebenden Modellparameter sind in Tabelle 2 an-

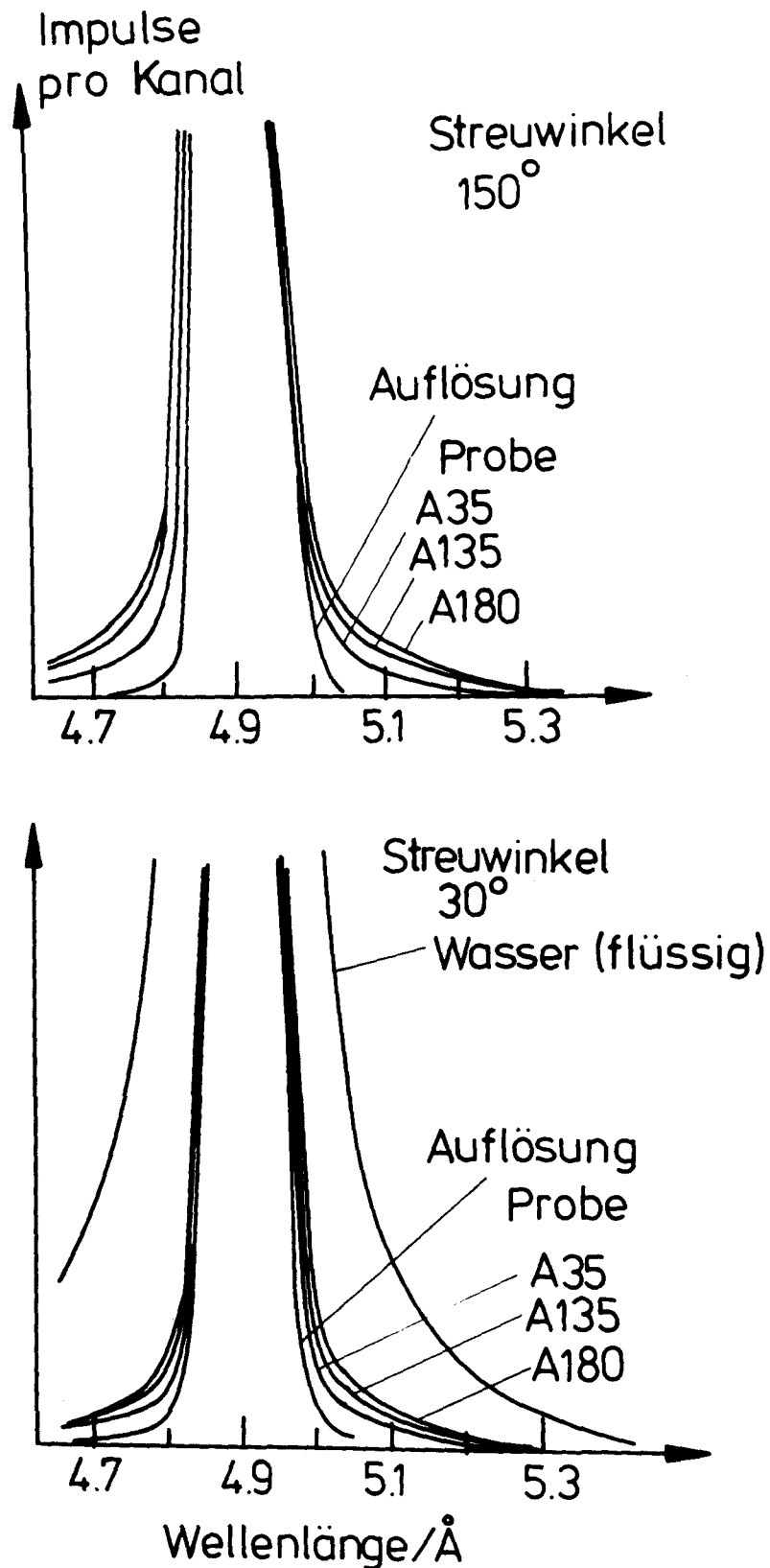


Abb. 17

Unterer Teil der elastischen Linien von Wasser auf Wolframcarbid und in der Flüssigkeit. Die Kurven sind auf gleiche Höhe normiert. Die Oberflächendiffusion äußert sich nicht in einer Vergrößerung der Halbwertsbreite, sondern durch das Entstehen eines charakteristischen Sockels.

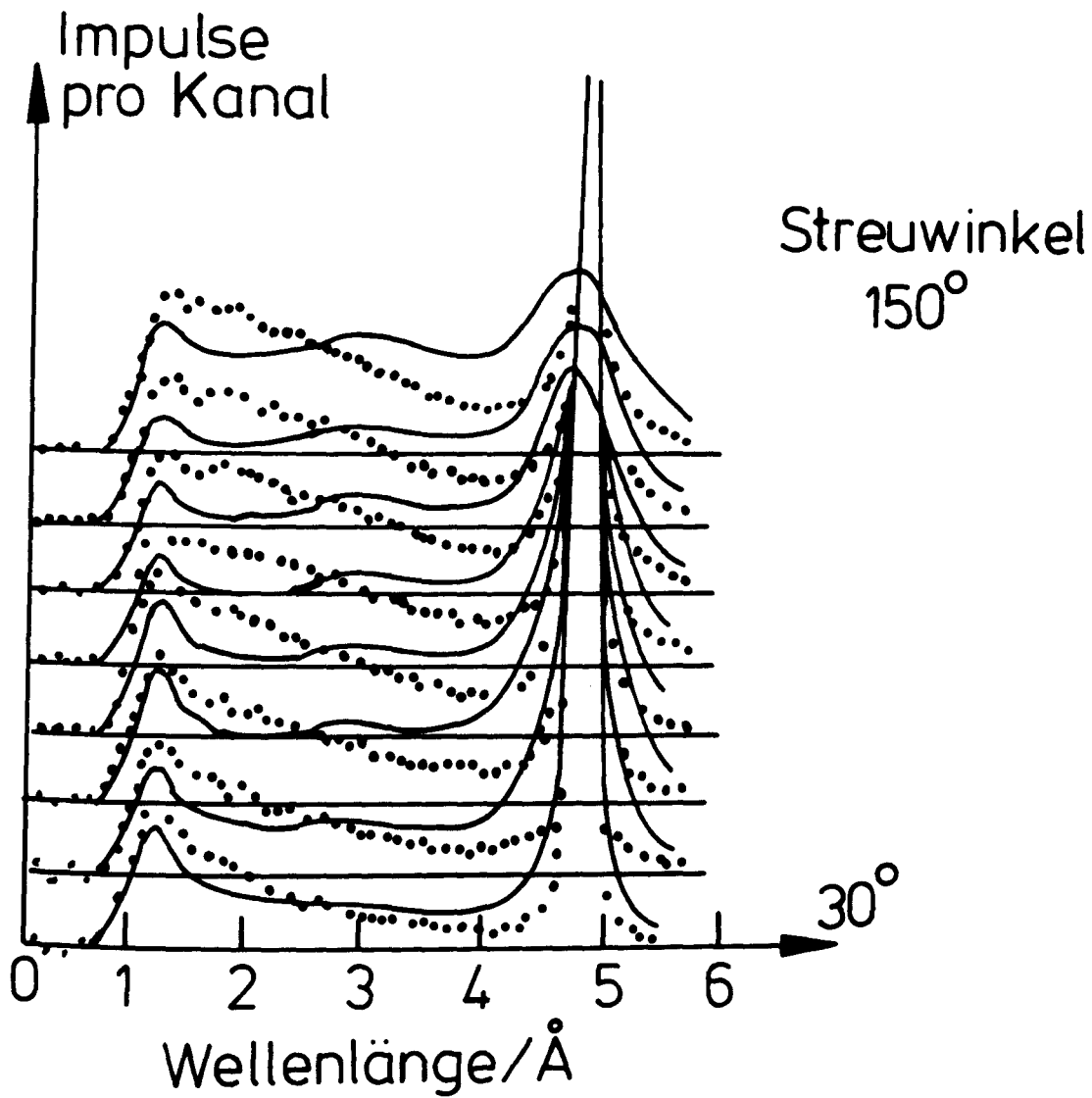


Abb. 18

Wellenlängenspektrum von Wasser auf Wolframcarbid A 180 (Punkte)
und in der Flüssigkeit (durchgezogen).

gegeben. Es ergibt sich zwar kein Zusammenhang der Modellparameter mit der katalytischen Aktivität, wohl aber mit dem Sauerstoffgehalt der Probe: je höher dieser, desto kleiner die Diffusionskonstante und die mittlere quadratische Auslenkung $\langle u^2 \rangle$ der Protonen.

Das unelastische Spektrum untermauert den Eindruck, daß das adsorbierte Wasser beim Katalysator niedrigen Sauerstoffgehalts flüssigem Wasser eher ähnelt (Abb. 18): der Hauptteil der unelastischen Intensität verlagert sich zu niedrigeren Frequenzen hin: das Wasser ist leichter beweglich. Da die Struktur des unelastischen Spektrums jedoch immer die von flüssigem Wasser ist, muß geschlossen werden, daß das adsorbierte Wasser, wenn es auch nur langsam diffundiert, so doch nicht dissoziiert ist, wofür auch das relativ große $\langle u^2 \rangle$ spricht. Bei der im Vergleich zu flüssigem Wasser zusätzlichen Intensität zwischen 1 und 2 Å handelt es sich sicher um Schwingungen der Protonen gegen die Oberfläche, die an Schwingungen der Wolframcarbidunterlage ankoppeln. Beim Peak bei 1,2 Å handelt es sich, wie bei flüssigem Wasser, um behinderte Rotation.

c) Wasserstoff auf den mit Wasser vorbelegten Wolframcarbidkatalysatoren

Obwohl auf den Katalysatoren sich unterschiedlich viel Wasserstoff adsorbieren ließ (siehe Tabelle 2), verhielt sich dieser immer gleichartig: Eine scharfe und winkelunabhängige elastische Linie (wie auf Nickel) zeigt an, daß der Wasserstoff dissoziiert adsorbiert ist und im Rahmen der Auflösung des Spektrometers nicht diffundiert ($D < 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec.}$). Das unelastische Spektrum enthält die Streuung des Porengases, die abgezogen werden muß, und zusätzlich Streuintensität zwischen 0,7 Å und 2 Å. Abb. 19 zeigt, daß die Streuung von nach Gl. (IV-15) berechnetem (dreidimensionalen) idealen Gas gut mit der Messung an Wasserstoffgas bei 300 K und 6 atm Druck übereinstimmt.

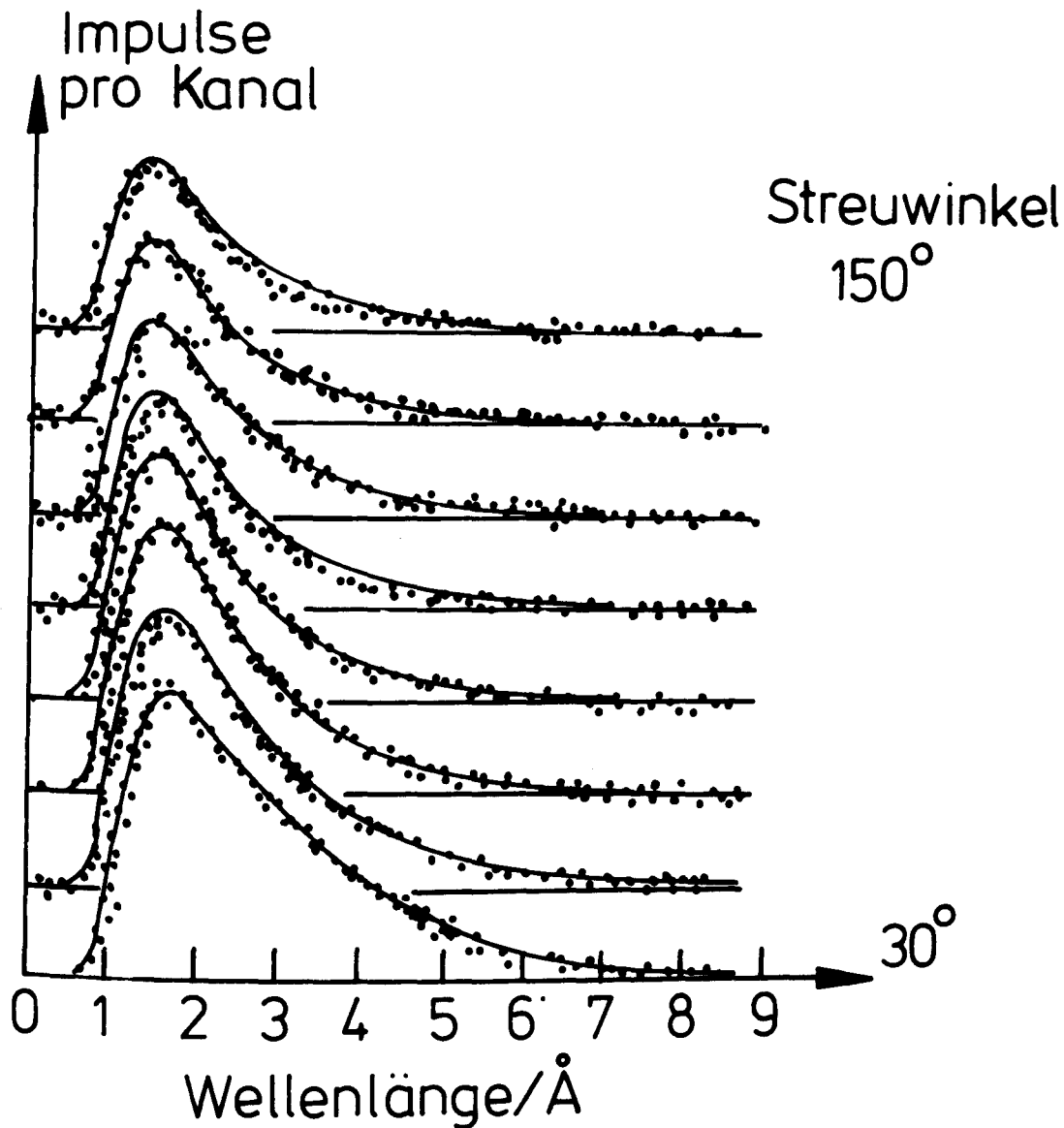


Abb. 19

Wellenlängenverteilung eines idealen Wasserstoffgases bei 300 K und 6 Atm. Punkte: Messung, durchgezogen: Modellrechnung. Die Einfallswellenlänge ist 4,8 Å. Da bei den Meßdaten die Streuung des leeren Probenbehälters abgezogen ist, verschwindet die elastische Linie vollständig.

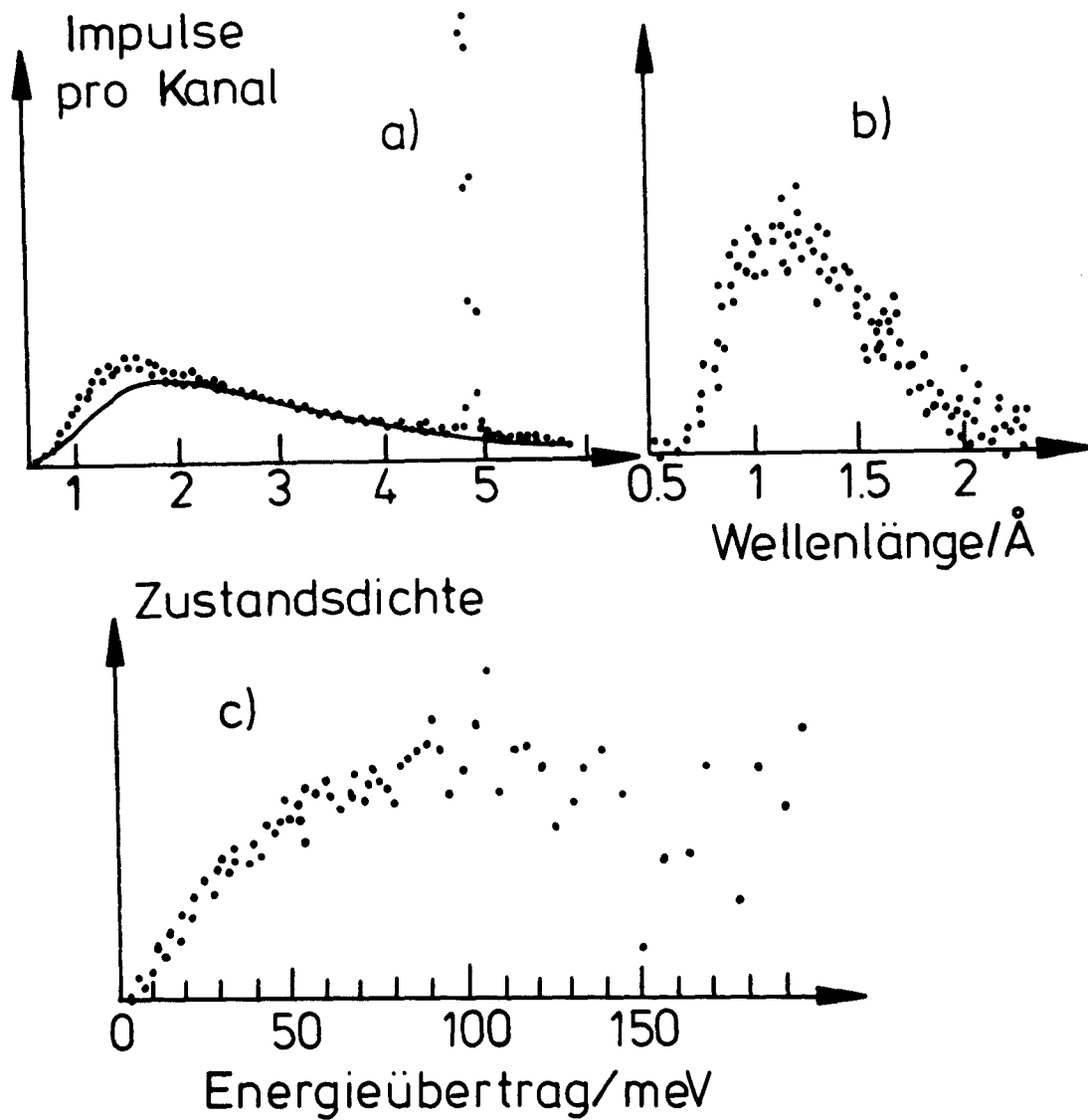


Abb. 20

Wasserstoff auf mit Wasser vorbelegtem Wolframcarbidkatalysator
A 200

a) Flugzeitspektrum (Punkte) und Theorie für ein Ideales-Gas-Modell (durchgezogen)

b) Differenz der Kurven in a)

c) Aus der Differenz berechnete Zustandsdichten

Abb. 20a+b zeigen den Vergleich zwischen derselben Modellrechnung und dem adsorbierten Wasserstoff vor und nach dem Abziehen des Porengasanteils und Abb. 20c zeigt die nach Gl. IV-12 in eine Frequenzverteilung umgerechnete Differenz. Sie gleicht der von Wasserstoff auf Raneynickel in der zweiten Schicht (vgl. Abb. 12): Der Wasserstoff schwingt mit der Oberfläche nicht mit.

4. Zusammenfassung

Die Messungen an den entgasten Wolframcarbidkatalysatoren verschiedener katalytischer Aktivität zeigen starke Unterschiede hinsichtlich der Bewegungszustände der Atome. Eine Korrelation mit der katalytischen Aktivität konnte jedoch nicht festgestellt werden. Die Unterschiede in den Bewegungszuständen rühren sicher von Unterschieden in den Kristallmorphologien her. Diese sind also offenbar von geringem Einfluß auf die katalytische Aktivität der Oberflächen.

Dagegen ergab sich, daß eine hohe Diffusionskonstante und ein großes $\langle u^2 \rangle$ für adsorbiertes Wasser charakteristisch sind für einen Katalysator mit niedrigem Sauerstoffgehalt. Die Wasser-Moleküle dissoziieren bei der Adsorption nicht, bewegen sich ähnlich schnell wie in der Flüssigkeit. Im Bild des oben eingeführten Dreiphasenmodells bedeutet dies, daß durch (im Vergleich zu Nickel) relativ schnell diffundierendes Wasser die Dreiphasen-Reaktionszone D (in Abb. 6) stark ausgedehnt wird; dadurch wird die Reaktion beschleunigt. Dies kann die Ursache dafür sein, daß Probe A35 mit hohem Sauerstoffgehalt, der sonst für eine hohe katalytische Aktivität notwendig ist, weniger aktiv ist.

Offenbar gibt es einen optimalen Sauerstoffgehalt des Katalysators von ca. 2,5 %, bei dem eine genügend aktive Oberfläche gebildet wird, ohne die Diffusion des Wassers allzu sehr zu behindern.

Wasserstoff auf den mit Wasser vorbeladenen Katalysatoren verhält sich wie auf Nickel: Er ist dissoziiert und diffundiert im Rahmen der Meßgenauigkeit des Spektrometers nicht ($D < 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec.}$). Sein strukturloses unelastisches Spektrum bedeutet, daß es sich ähnlich wie Wasserstoff auf Nickel in der zweiten Schicht verhält (Abschnitt VI-3c).

Um zu weiteren Aussagen hinsichtlich der Bewegungszustände in wirklichen Brennstoffzellen zu kommen, sollten in Neutronenstreumessungen der adsorbierte Wasserstoff unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes untersucht werden, das nach /56/ den Bewegungszustand ändern kann.

VIII Wasserstoff auf Aluminiumoxid

1. Einführung

Seit W.R. Moore et.al. /57/ erstmals den Unterschied für die Adsorption von ortho- und para-H₂ auf Aluminiumoxid beobachteten und D. Departie et.al. /58/ eine Anordnung beschrieben, mit der o-H₂ oder p-H₂ mit Hilfe eines Al₂O₃ Katalysators stark angereichert werden können, gibt es Untersuchungen, die den Mechanismus der bevorzugten Adsorption von o-H₂ zum Gegenstand haben. Die Ursache wird darin gesehen, daß die ortho-Moleküle nur Rotationszustände mit ungradzahligem Drehimpuls einnehmen können, die para-Moleküle nur solche mit gradzahligem Drehimpuls. Bei tiefer Temperatur sind daher alle ortho-Moleküle im Zustand $L = 1$ und alle para-Moleküle im Zustand $L = 0$. Durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche spaltet der Zustand $L = 1$ so auf, daß durch die Adsorption eines ortho-Moleküls mehr Energie gewonnen wird als durch die eines para-Moleküls. Bis vor kurzem lagen jedoch noch keine direkten Messungen der Rotationsniveaus vor, sondern die meisten Autoren /59/60/61/ schlossen aus den gemessenen Anreicherungskoeffizienten auf die Lage der Rotationsniveaus. Erst vor kurzer Zeit sind erstmals Neutronenstreuungsmessungen an diesem System gemacht worden /62/, aus denen geschlossen wurde, daß der Rotationspeak, der bei frei rotierendem Wasserstoff bei 14,7 meV liegen würde (wie z.B. bei Adsorption auf Aktivkohle oder Grafoil /44/), nach 7,3 meV verschoben und stark verbreitert ist. Diese Interpretation soll hier durch einen Intensitätsvergleich überprüft werden.

2. Überblick über die Messungen

Die Untersuchungen an Al₂O₃ wurden an 2 Proben ausgeführt: Probe I ist ein durch Erhitzen auf 130°C für den Zweck der Anreicherung von o-H₂ aktiviertes γ -Al₂O₃ (Alcoa Chemicals, grade F-1, mesh 8-14), das aus kleinen porösen Kugeln von 2...3 mm Größe besteht. Es enthält vom Herstellungsprozeß her sehr viel Protonen und OH⁻-Ionen und schwächt - ohne mit H₂ beladen zu sein - den Strahl um ca. 70%. Die BET-Oberfläche war sehr groß (ca. 800 m²/g). Diese Substanz benutzte Stein /63/ zur Anreicherung von Orthowasserstoff.

Probe II ist 44 g δ - Al_2O_3 (Particle Information Service, Los Altos) mit einer Teilchengröße von 100...400 Å Ausdehnung.

Die BET-Oberfläche war $100 \text{ m}^2/\text{g}$. (s. Abb. 4)

Probe II hat den Vorteil, daß sie den Strahl, dank des Herstellungsverfahrens aus Al-Metall, wobei kaum Protonen in die Substanz gelangen, nur um 30% schwächt. Nach der Diskussion in Kapitel IV-2 bedeutet dies, daß die Mehrfachstreuung nicht so schwerwiegend ist. Der Unterschied zwischen den Messungen an den beiden Proben läßt sich mit Mehrfachstreuungseffekten qualitativ erklären. Die im folgenden quantitativ ausgewerteten Messungen sind alle an Probe II ausgeführt worden.

Flugzeitspektren von der entgasten und von der mit Wasserstoff beladenen Probe II wurden bei 50, 100, 180 und 300 K gemessen. Bei allen Spektren wurde eine Menge adsorbiert, die nicht ganz einer BET-Monoschichtkapazität entspricht, wobei bei den höheren Temperaturen wegen des stark ansteigenden Druckes weniger adsorbiert wurde.

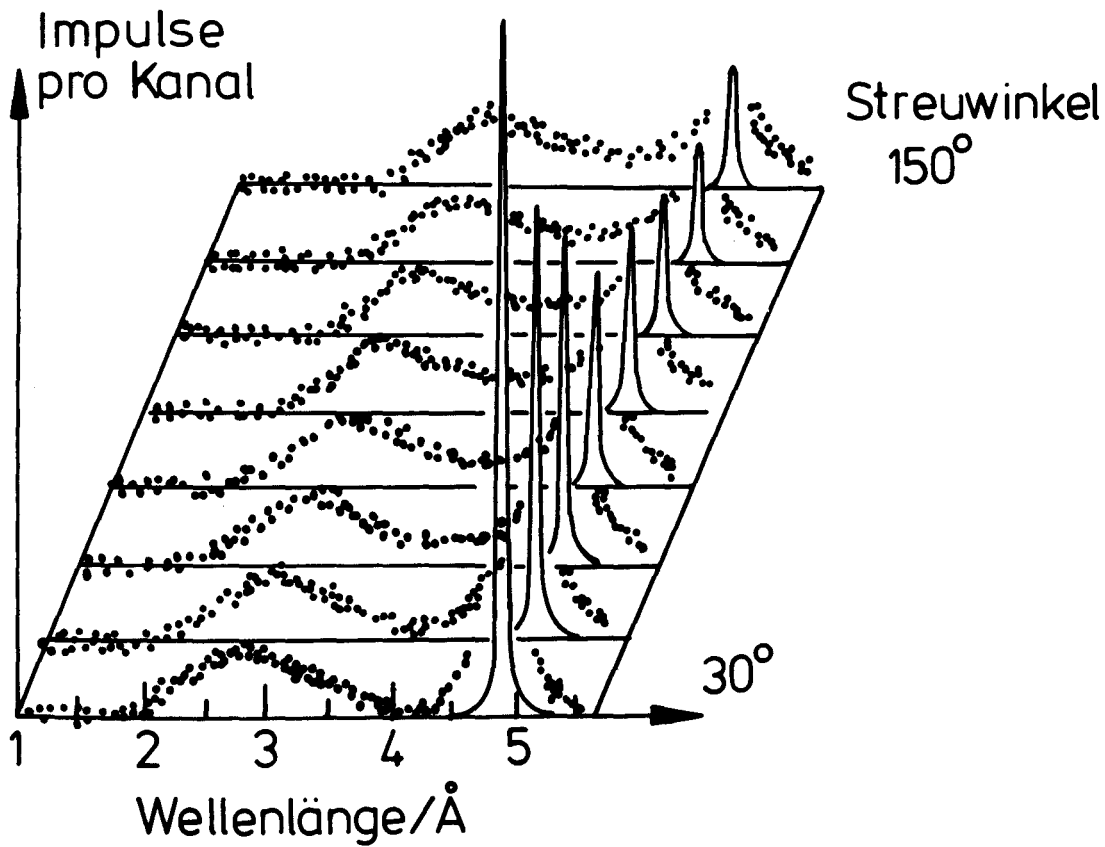


Abb. 21

Wasserstoff auf δ - Al_2O_3 bei 50 K
Überblick über das gesamte Wellenlängenspektrum. Durchgezogen
ist die um den Faktor 16 verkleinert dargestellte elastische Linie.

3. Elastisches Spektrum und Kleinwinkelstreuung

Einen Überblick über das Flugzeitspektrum des adsorbierten Wasserstoffs bei 50 K (Differenz nach Gl. IV-15) zeigt Abb. 21. Man erkennt die stark winkelabhängige elastische Linie und ein breites unelastisches Spektrum mit einem Maximum bei 2.8 \AA , das dem unelastischen Spektrum der Messung von Nielson /62/ entspricht und weiter unten diskutiert wird. Die elastische Linie läßt sich in eine Komponente ohne Verbreiterung zerlegen, die die starke Winkelabhängigkeit in der Intensität zeigt und in eine kleine quasielastische Linie, deren Intensität mit zunehmendem Winkel nur schwach abnimmt, deren Breite jedoch stark ansteigt.

Dieser quasielastische Anteil wurde mit dem in Abschnitt IV 1d beschriebenen Modell für Sprungdiffusion gefittet (über alle Oberflächenrichtungen gemittelte Lorentzkurven unter Einschluß des Molekülformfaktors $j_0^2(Q \cdot g)$). Das Fittergebnis war wegen der geringen Intensität mit einem großen Fehler behaftet; einen Eindruck davon vermittelt Abb. 22 und 23. Die Sprungweite d wurde mit 3.5 \AA festgehalten; es ergab sich eine Diffusionskonstante $D = d^2/4\tau = 2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec.}}$ und, aus der Winkelabhängigkeit der Intensität, ein mittleres (isotrop angenommenes) Auslenkungsquadrat $\langle u^2 \rangle = 0.2 \text{ \AA}^2$.

Danach kann die gesamte elastische Intensität, entsprechend Abb. 24, aus zwei Komponenten zusammengesetzt werden: Die schwach winkelabhängige verbreiterte Komponente stammt vom inkohärent streuenden Ortho-Wasserstoff. Hinzu kommt eine unverbreiterte Komponente. Ihre Winkelabhängigkeit geht näherungsweise wie $1/Q^2$. Im Anhang ist gezeigt, daß ein auf einem Kügelchen adsorbierter kohärenter Streuer bei sehr viel größeren Streuwinkeln Beiträge zur Kleinwinkelstreuung liefert als ein Pulver aus Vollkugeln, dessen Kleinwinkelstreuung wie $1/Q^4$ abnimmt. Kohärent streuen

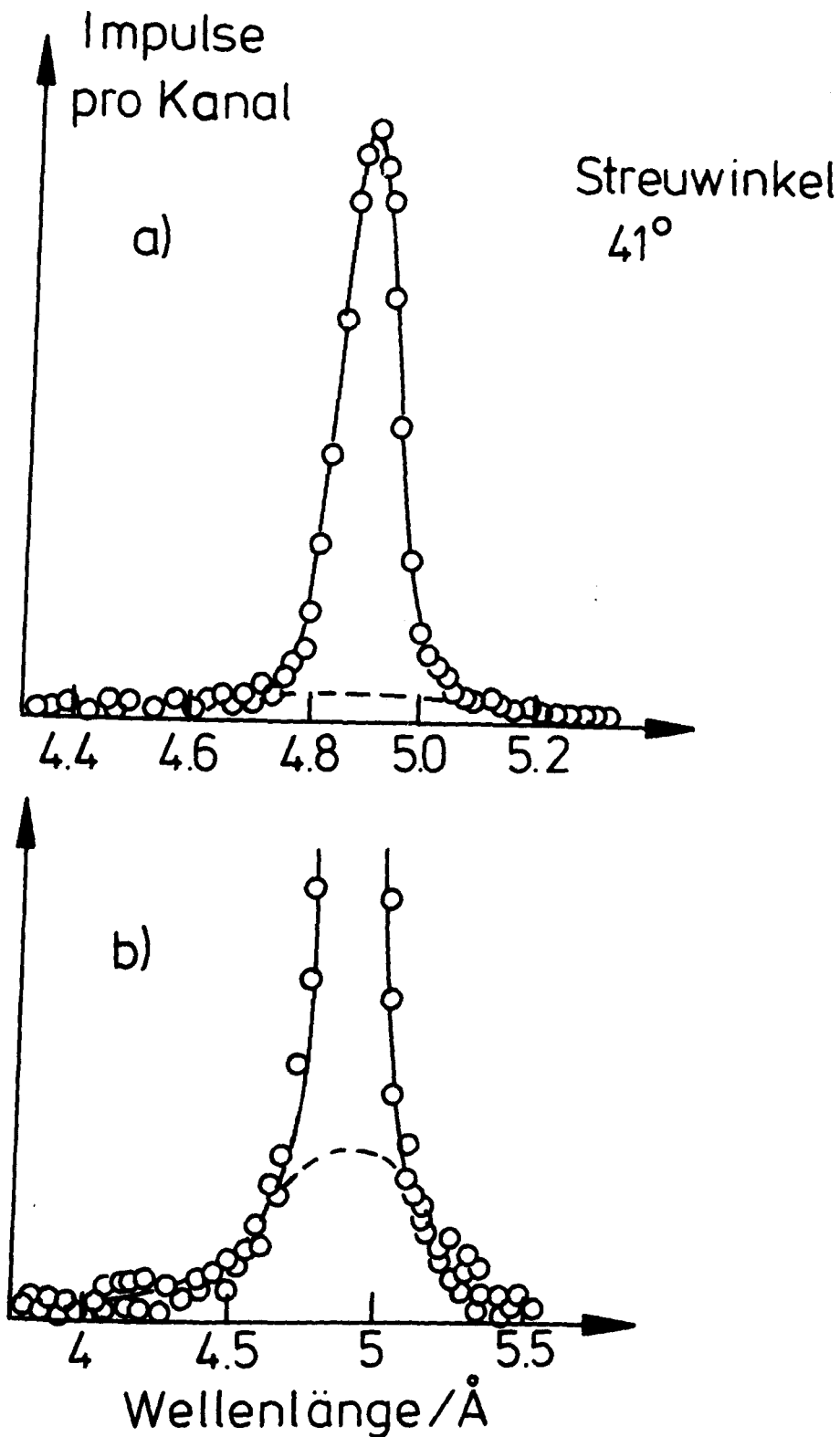


Abb. 22

Wasserstoff auf δ -Al₂O₃ bei 50 K
Fit der elastischen Linie bei kleinem Streuwinkel. In b) ist das Spektrum gegenüber a) um den Faktor 8 überhöht und um den Faktor 2 auf der Wellenlängenskala komprimiert dargestellt.

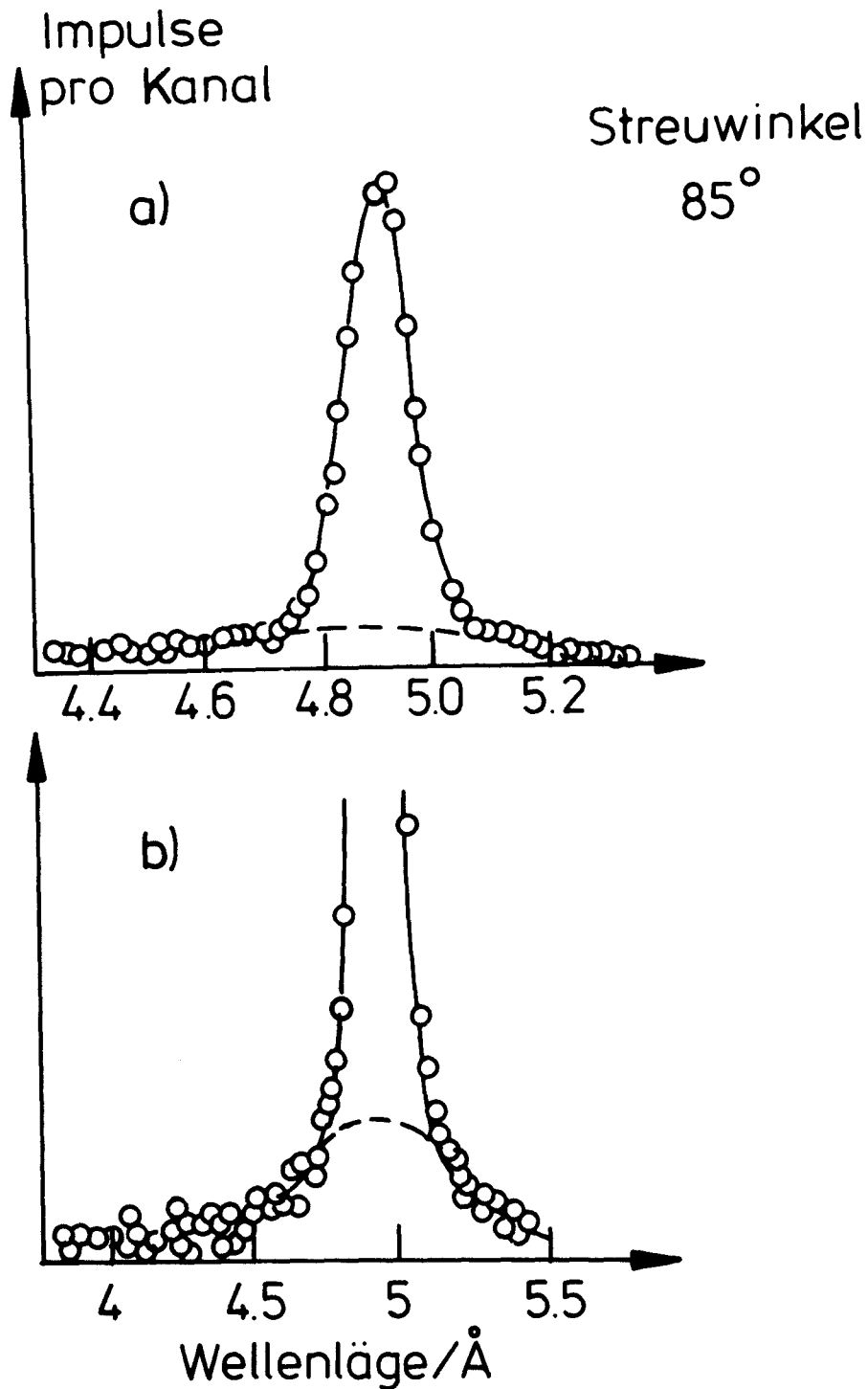


Abb. 23

Wasserstoff auf δ - Al_2O_3 bei 50 K

Fit der elastischen Linie bei mittlerem Streuwinkel

In b) ist das Spektrum gegenüber a) um den Faktor 4 überhöht und
um den Faktor 2 auf der Wellenlängenskala komprimiert dargestellt.

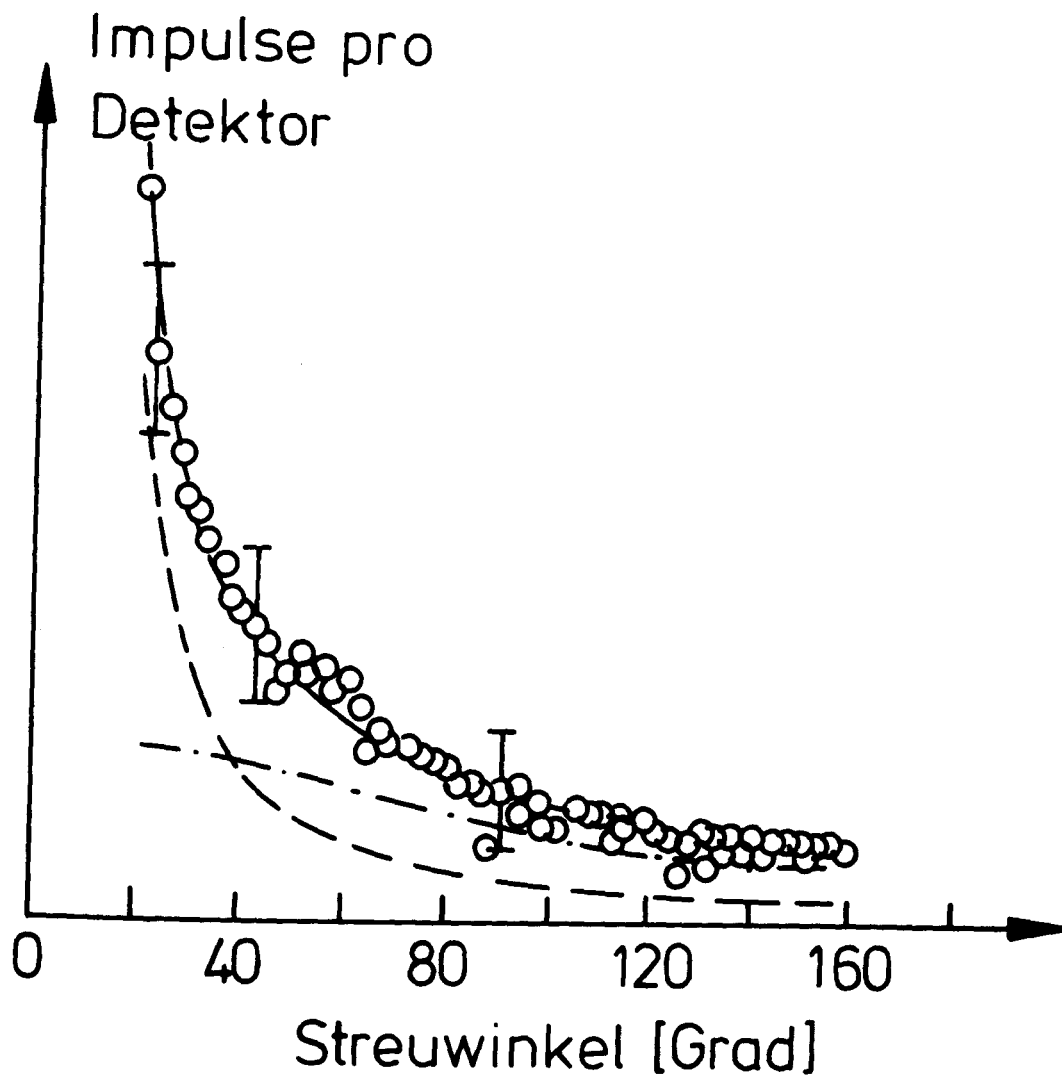


Abb. 24

Wasserstoff auf δ -Al₂O₃ bei 50 K
Punkte: Winkelabhängigkeit der integrierten elastischen Intensität. In den Fehlerbalken sind Unsicherheiten bei den Korrekturrechnungen mit berücksichtigt. Strichpunktiert: Integrierte elastische Intensität entsprechend dem Diffusionsmodell für inkohärente Streuung von o-H₂. Gestrichelt: $1/Q^2$ entsprechend der Kleinwinkelstreuung von adsorbiertem H₂. Durchgezogen: Summe der beiden Theorien (Vorfaktor gefittet).

ortho- und para-H₂ in gleicher Weise. Nimmt man das Mengenverhältnis von ortho- zu para-H₂ wie es dem Gleichgewicht im freien Gas entspricht, so kann aus diesem Intensitätsverhältnis die Teilchengröße richtig abgeschätzt werden.

4. Unelastisches Spektrum und H₂-Rotation

Zunächst soll versucht werden, das unelastische Spektrum in Analogie zu /62/ als eine Rotationslinie zu interpretieren. Führt man ihre Verbreiterung und Lage als Fitparameter ein und rechnet die zugehörige elastische Linie im Flugzeitbild mit den Formfaktoren der freien Rotation aus (Gl. IV-4), so ergibt sich ein Fit, wie er in Abb. 25 dargestellt ist. Er erfordert eine zehnmal größere elastische Linie als in den Meßwerten vorhanden, wobei diese gemessene elastische Linie z.T. noch zur kohärenten Kleinwinkelstreuung gehört, die bei der Rechnung unberücksichtigt geblieben ist. Offenbar ist das beobachtete Spektrum also nicht allein mit Rotation zu erklären.

Abb. 26 zeigt einen anderen Fit: das theoretische Spektrum ist auf die gemessene elastische Intensität normiert und stellt Rotation bei schwacher Behinderung dar, wie sie z.B. auf Grafoil gefunden wurde /44/. Die Lage wurde wie im freien Wasserstoff auf 14,8 meV festgelegt und eine kleine Verbreiterung von 2 meV eingeführt. Man sieht, daß die Linie sich dann kaum vom restlichen unelastischen Spektrum abhebt.

5. Unelastisches Spektrum und Phononen

Das unelastische Spektrum, das also nicht im wesentlichen mit Bewegung der Protonen um den Molekülschwerpunkt allein erklärt werden kann, muß als inkohärente Streuung an Schwerpunktsschwingungen der Moleküle (Phononen) interpretiert werden. Abb. 27 zeigt die Phononenfrequenzverteilung nach Anwendung von Gl. (IV-12). Es ergibt sich ein winkelunabhängiges Spektrum und für

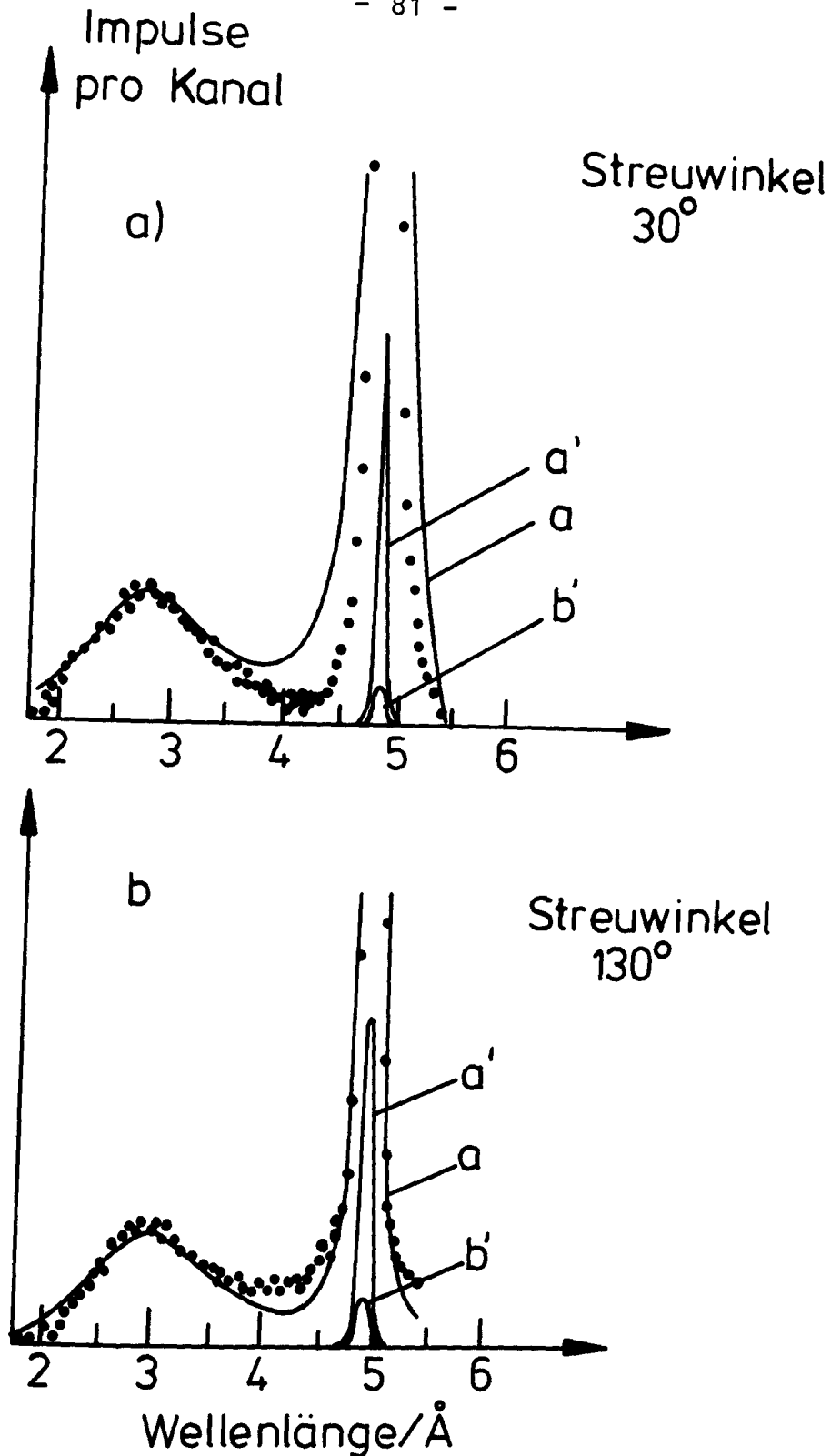


Abb. 25

H₂ auf δ -Al₂O₃ bei 50 K
Fit einer stark verbreiterten Rotationslinie bei 7 meV (= 3 Å) mit
zugehöriger elastischer Linie bei zwei Streuwinkeln.

Kurve a, a': Rechnung (die elastische Linie ist noch einmal um
den Faktor 16 verkleinert dargestellt)

Punkte bzw. Kurve b': Messung

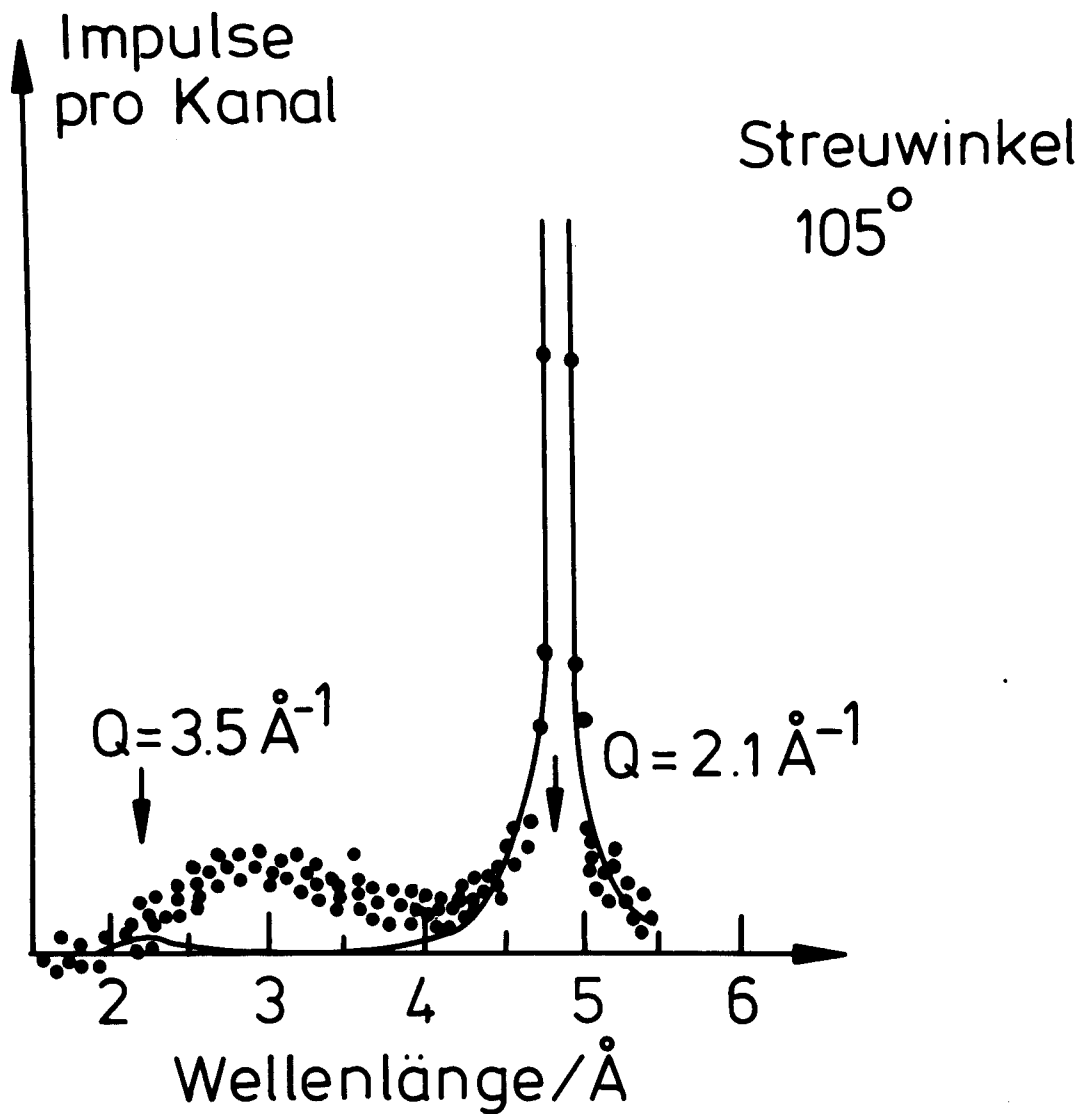


Abb. 26

Wie Abb. 25, jedoch ist jetzt die Rotationslinie nach 14,5 meV gelegt, und um 2 meV verbreitert angenommen. Die elastische Linie ist angepaßt.

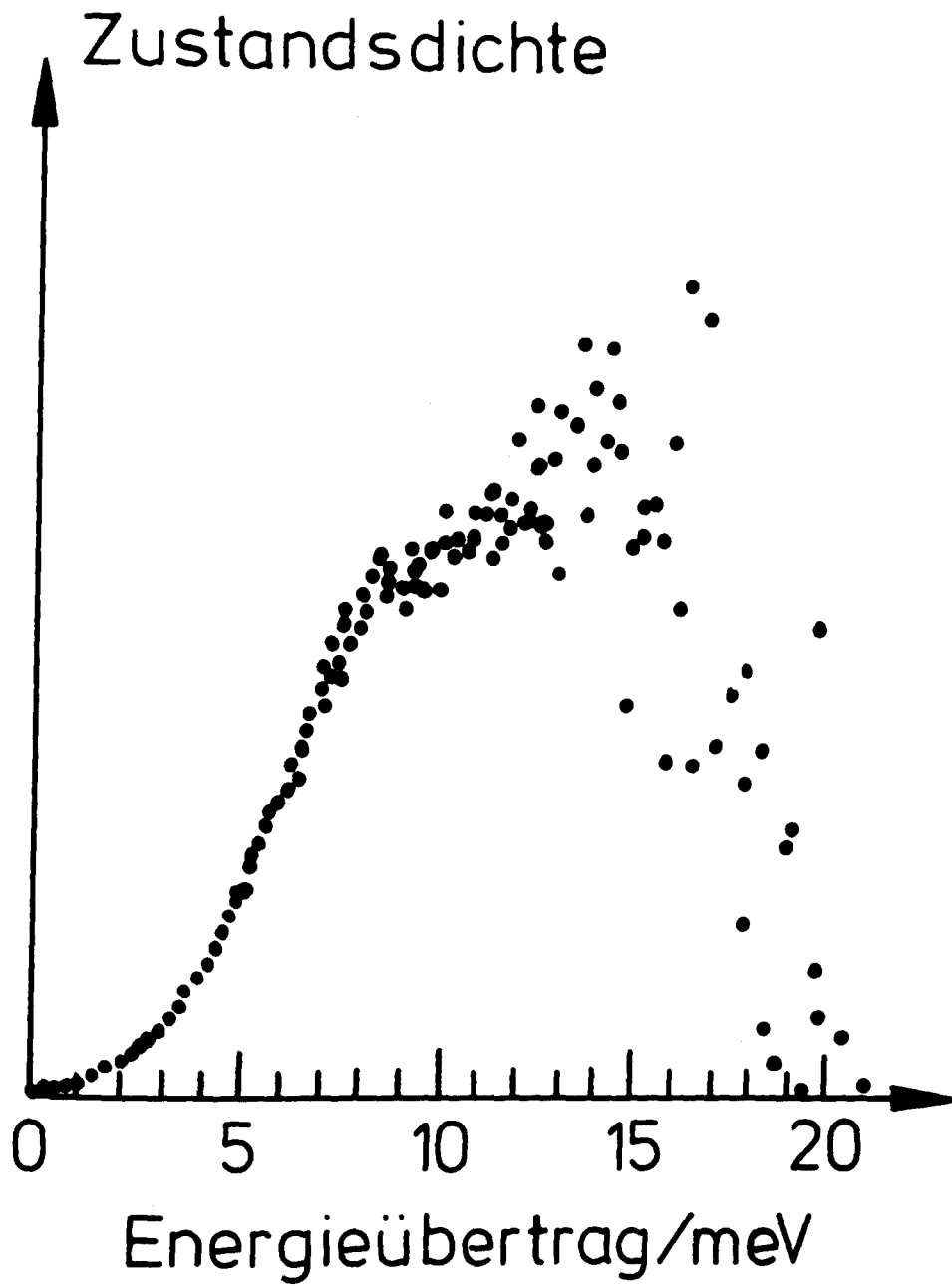


Abb. 27

Zustandsdichte von H_2 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus der Messung bei 50 K.
Die Daten aller Streuwinkel wurden aufaddiert.

Abb. 27 wurden alle Streuwinkel zusammengefaßt. Es zeigt bis 7 meV einen quadratischen Anstieg und bricht bei 20 meV ab. Höherfrequente Schwingungen, wie es sie z.B. bei Wasserstoff auf Nickel gab, wären hier jedoch, falls vorhanden, nicht nachweisbar, da sie bei 50 K nicht mehr thermisch angeregt sind. Kohärente Streuung tritt hier offenbar nicht auf, da das Spektrum völlig winkelunabhängig ist.

Eine Abschätzung des Intensitätsverhältnisses zwischen diesen Phononen und der elastischen Linie ist nach Gl. (IV-12) und (IV-15) möglich. Sie ergibt, daß eine Diskrepanz in dem Sinne bleibt, daß das gemessene unelastische Spektrum im Vergleich zum gerechneten noch immer um etwa den Faktor 2 zu intensiv ist, wenn die elastische Intensität angepaßt wird. Dies deutet darauf hin, daß die Rotationsbewegung nicht vernachlässigt werden kann, sondern mit den Schwingungen der Molekülschwerpunkte verkoppelt ist.

6. Messungen bei höheren Temperaturen

Die Messungen bei den höheren Temperaturen zeigen, daß das unelastische Spektrum auf Kosten der elastischen Linie wächst, wohingegen die als Kleinwinkelstreuung interpretierte unverbreiterte Komponente der elastischen Linie, deren Winkelabhängigkeit wie $1/Q^2$ geht, relativ zur inkohärenten Streuung sehr stark abnimmt. Ursache dafür ist, daß bei höherer Temperatur der Anteil des inkohärent streuenden o-H₂ steigt und wegen des etwas niedrigeren Bedeckungsgrades die Kleinwinkelstreuung abnimmt, die ja im Gegensatz zu inkohärenter Streuung mit dem Quadrat der Anzahl der adsorbierten Moleküle wächst.

Abb. 28 zeigt das unelastische Spektrum bei 180 K vor und nach dem Abziehen des Porengasanteils (gerechnet mit Gl. (IV-4) und (IV-5) und die daraus berechnete Phonondichtevertellung. Sie konzentriert sich etwas mehr um 14 meV (Wellenlänge 3 \AA) und zeigt auch höherfrequente Schwingungen.

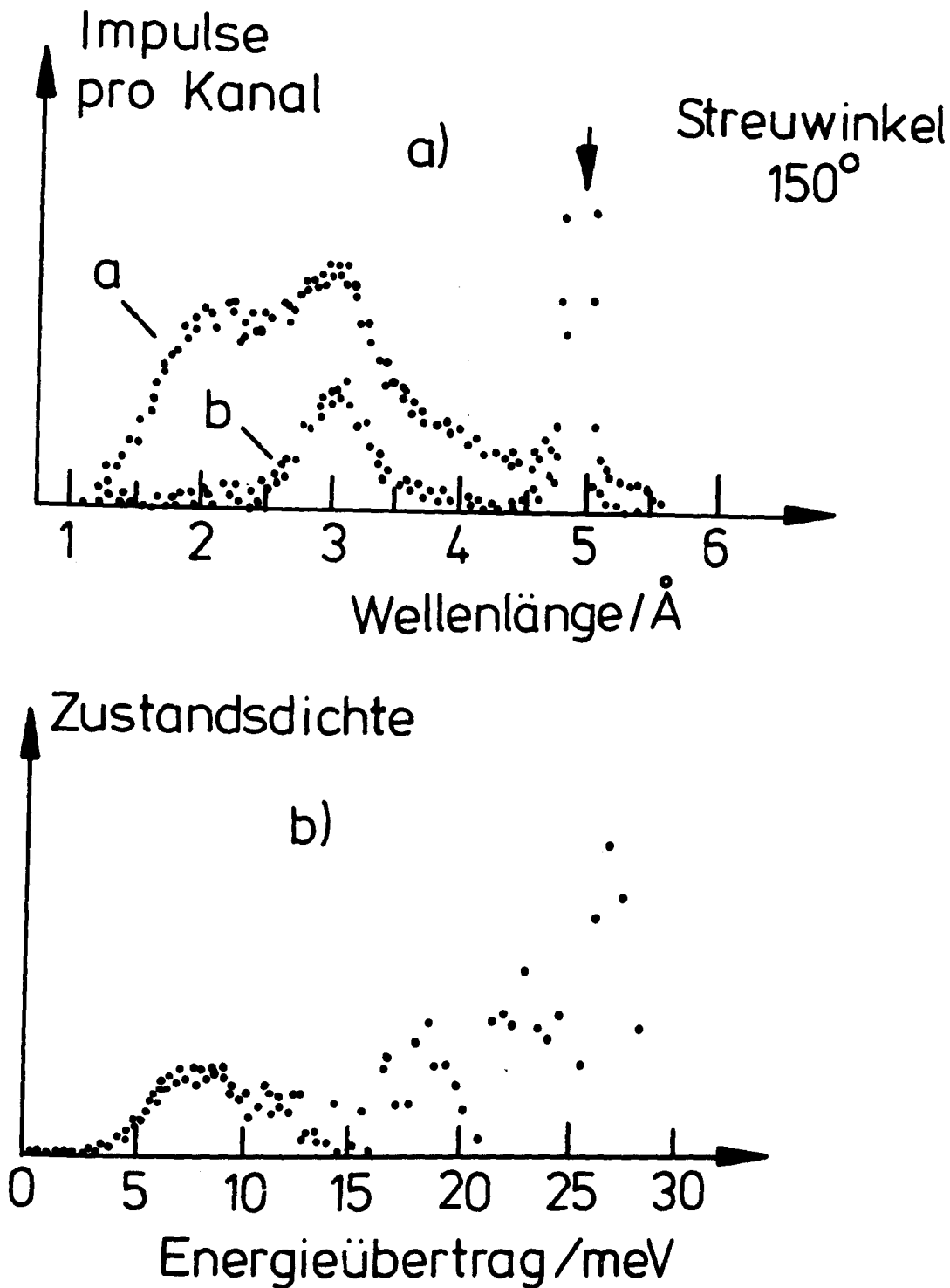


Abb. 28

H_2 auf γ - Al_2O_3 bei 180 K

- a) Wellenlängenspektrum. Der Pfeil bezeichnet die elastische Linie bei 4,9 Å
- b) Dasselbe Spektrum nach Abzug des gerechneten Spektrums für ein ideales H_2 -Gas (Porengas)
- c) Zustandsdichte aus b)

Überraschender Weise ist die quasielastische Komponente der elastischen Linie jetzt sehr viel weniger verbreitert als bei 50 K: Die Diffusion auf der Oberfläche hat sich verlangsamt. Ein Fit an die Daten bei 180 K mit Gl. (IV-8) und (IV-9), der jedoch mehr als Abschätzung zu betrachten ist, ergibt, daß $D \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec.}$, also etwa eine Größenordnung langsamer als bei 50 K. Bei 300 K schließlich bekommt man praktisch nur noch Streuung vom Porengas: der Wasserstoff ist desorbiert.

Daß die elastische Linie bei der höheren Temperatur kaum noch verbreitert ist, ist bisher noch unverstanden, da die höhere Temperatur die Diffusion begünstigen sollte. Folgendes wäre eine mögliche Erklärung:

Gl. IV-2a beschreibt die Streuung als zeitliche Fourier-transformierte der Korrelation des Produkts von Streulänge und ortsabhängigem Phasenfaktor. Wenn man annimmt, daß das Molekül ortsfest bleibt, so hängt der Phasenfaktor nicht mehr von der Zeit ab. Hat man dann eine Sprungdiffusion des Orthozustandes von einem Molekül auf das nächste, so entspricht dies effektiv einer zeitabhängigen inkohärenten Streulänge: die Diffusion des Orthozustands täuscht die Diffusion der ortho-Moleküle vor. Dieses Phänomen der Resonanzkonversion ist vom festen Wasserstoff her bekannt /65/.

Die Verschmälerung bei höherer Temperatur würde sich dann dadurch erklären, daß jedes ortho-Molekül von weniger para-Molekülen umgeben ist, denen es seinen Orthocharakter abgeben kann. Damit sinkt aber die Sprungwahrscheinlichkeit und mit ihr die Diffusionskonstante. Außerdem könnte bei höherer Temperatur die nach /65/ notwendige Resonanzbedingung nicht mehr so gut erfüllt sein, da die unelastische Verteilung bei 7,5 meV sich verschmälert. Auch dies sollte zu einer Verringerung der Sprungwahrscheinlichkeit führen.

7. Zusammenfassung

Das Neutronenstreuungsspektrum von Wasserstoff auf δ - Al_2O_3 zeigt bei 50 K mehrere Komponenten:

Eine wie $1/Q^2$ winkelabhängige elastische Linie hat ihren Ursprung in der kohärenten Kleinwinkelstreuung der Wasserstoffhaut auf den Al_2O_3 -Kristalliten. Eine quasielastische, schwächer winkelabhängige Linie kommt von der inkohärenten Streuung der o- H_2 -Moleküle. Die Diffusionskonstante ist etwa $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

Das unelastische Spektrum erfordert, wenn man es nach /62/ vollständig als Rotationslinie zu erklären versucht, eine wesentlich intensivere elastische Linie als sie gemessen werden konnte. Eine konsistente Erklärungsmöglichkeit bietet die inkohärente Streuung an Schwerpunktsschwingungen. Diese sind jedoch wahrscheinlich mit den Bewegungen um den Schwerpunkt (Rotation oder Pendelbewegung) verkoppelt. Die Frequenzverteilung, bei 50 K gemessen, hat bis 7 meV einen quadratischen Anstieg und bricht bei 20 meV ab.

Bei 100 K und 180 K überwiegt die inkohärente Streuung die Kleinwinkelstreuung, aber die elastische Linie ist praktisch nicht mehr diffusionsverbreitert ($D \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$). Ein sicherer Grund dafür kann nicht angegeben werden, jedoch scheint es möglich, daß gar nicht die ortho-Moleküle selbst diffundieren, sondern nur der Orthozustand im Sinne einer Resonanzkonversion zu einem benachbarten Molekül springt.

IX Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse

Raney-Nickel und Wolframcarbid werden bevorzugt für die anodische Oxidation von Wasserstoff in Brennstoffzellen verwendet. In der vorliegenden Arbeit wurden die Bewegungszustände der Atome dieser Katalysatoren sowie von darauf adsorbiertem Wasserstoff und Wasser neutronenspektroskopisch untersucht.

Die Messungen an den entgasten Katalysatoren zeigen zwischen Raney-Nickel und Wolframcarbid Unterschiede, die sich im wesentlichen auf die verschiedenen Debye-Temperaturen zurückführen lassen. Verschieden präparierte Wolframcarbidproben mit stark unterschiedlicher katalytischer Aktivität und unterschiedlicher Morphologie gaben keinen Hinweis auf einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Eigenschaften.

Auf Nickel chemisorbierte Wasserstoffatome bei einem Bedeckungsgrad bis zu einer Monoschicht schwingen im Takt mit den Nickelatomen der Oberfläche; daneben gibt es hochfrequente Schwingungen gegen die Oberflächen. Weiterer darauf aufgebracht Wasserstoff verhält sich jedoch ähnlich wie auf Wolframcarbid: die Moleküle sind ebenfalls dissoziiert, die Atome schwingen aber nicht im Takt mit dem Adsorbens mit. Trotzdem findet keine oder nur eine langsame Oberflächendiffusion statt ($D < 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec.}$). Dieser weniger festgebundene Wasserstoff kommt auf beiden Katalysatortypen in der Brennstoffzelle vor und scheint daher für den katalytischen Prozeß wichtig zu sein.

Als einer der Vorgänge, die die katalytische Aktivität mitbestimmen, stellte sich bei Wolframcarbid die Oberflächendiffusion für adsorbiertes Wasser heraus, da eine hohe Diffusionskonstante bedeutet, daß die effektive Dreiphasenzone (Punkt D in Abb. 6) sich ausdehnt.

Wie die Messungen zeigen wird diese Diffusion jedoch von dem in der Probe anwesenden Sauerstoff behindert, der andererseits aber für die katalytische Aktivität nötig ist. Es gibt daher einen optimalen Sauerstoffgehalt von etwa 2,5 %.

Auch bei den Nickelkatalysatoren dehnt sich die Dreiphasenzone durch Adsorption von Wasser aus, das hier aber langsamer diffundiert. Weiterhin ergaben die Messungen, daß die Bewegungszustände von adsorbiertem Wasserstoff und Wasser nicht von der Reihenfolge der Adsorption dieser beiden Substanzen abhängt. Die Änderungen in der Frequenzverteilung weisen darauf hin, daß H_3O -Komplexe gebildet werden.

Außerdem wurde das Adsorbatsystem $\text{H}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ untersucht, das wegen der bevorzugten Adsorption von ortho- H_2 gegenüber p- H_2 dafür verwendet wird, o- H_2 oder p- H_2 anzureichern. Diese Eigenschaft ist mit der Rotation der Moleküle verknüpft. Ein Vergleich der Meßergebnisse mit einer Computersimulation zeigte, daß das unelastische Neutronenspektrum bei 50 K nicht nur, wie bisher angenommen, als behinderte Rotation der ortho-Moleküle erklärt werden kann, sondern als Frequenzverteilung von Schwerpunktsschwingungen, die mit Drehbewegungen der Moleküle verkoppelt sind.

Die elastische Linie zeigt bei dieser Temperatur eine starke Winkelabhängigkeit, die von Kleinwinkelstreuung am Wasserstoff herrührt, der die Al_2O_3 -Teilchen mit 100 Å 400 Å Durchmesser bedeckt. Außerdem gibt es eine inkohärente quasielastische Linie, die sich mit steigender Temperatur verschmälert. Die Ursache für die Abnahme der Breite ist nicht bekannt. Es ist möglich, daß nicht die ortho-Moleküle diffundieren, sondern der Orthozustand im Sinne einer Resonanzkonversion auf ein benachbartes Molekül übergeht.

X Anhang

Kohärente Effekte bei H_2 auf δ - Al_2O_3

Um den Einfluß der kohärenten Streuung abzuschätzen, soll angenommen werden, daß das System beschrieben werden kann durch eine inkohärente Überlagerung der Streuung vieler Kugeln mit verschiedenem Radius R , der jedoch nahe bei einem Mittelwert \bar{R} liegt. Die kohärente Streulänge eines Atoms der Kugel (Adsorbens) sei b_K . Darauf wird ein Adsorptiv mit der Streulänge b_s gebracht. Die kohärente elastische Kleinwinkelstreuung errechnet sich dann für eine Kugel zu

$$\frac{\sigma}{4\pi} \cdot S_{coh,el} = \left| \sum_{k=1}^{N_K} (b_K e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_k}) + \sum_{s=1}^{N_s} (b_s e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_s}) \right|^2 \quad (X-1a)$$

$$= \left(N_K b_K \cdot 3 \frac{j_1(QR)}{QR} + N_s b_s \cdot j_0(QR) \right)^2 \quad (X-1b)$$

N_K ist die Anzahl der Atome der Vollkugel, N_s die des Adsorptivs auf der Kugelschale darum und j_0 und j_1 sind die sphärischen Besselfunktionen. Durch Ausquadrieren erhält man 3 Terme: das Quadrat des ersten Terms ist die Streuung des reinen Adsorbens. Sie wird bei der Differenzbildung nach Gl. (IV-15) abgezogen. Die verbleibenden Terme beschreiben die veränderte Streuung durch das Adsorptiv. Der gemischte Term enthält das Produkt $j_0 \cdot j_1$ und ändert damit mit kleinen Schwankungen von R sein Vorzeichen, denn $Q \cdot R$ ist von der Größenordnung 60 und für $QR \gg 2\pi$ gilt $j_1(QR) = -\cos(QR)/(QR)$; außerdem ist $j_0(QR) = \sin(QR)/(QR)$. Durch die Mittelung über die R -Verteilung fällt dieser Interferenzterm also weg. In den beiden quadratischen Ausdrücken von (X-1b) wird die R -Mittelung in der Weise ausgeführt, daß der Mittelwert des Quadrats der Winkelfunktion $1/2$ ist. Wir erhalten

für die kohärente Streuung des Adsorbens somit

$$\frac{\sigma}{4\pi} S_{h,coh,e} = N_u^2 b_u^2 \cdot \frac{9}{4} \cdot \frac{1}{Q^4 \bar{R}^4} \quad (X-2)$$

und für das Adsorptiv zusätzlich

$$\frac{\sigma}{4\pi} S_{s,coh,e} = N_s^2 b_s^2 \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{Q^2 \bar{R}^2} \quad (X-3)$$

Bei $Q \cdot \bar{R} \approx 60$ sind beide Beiträge in der Adsorbatstreuung bei gleicher Streulänge mithin gleich groß, wenn auf 20 Adsorbensatome nur ein Adsorptivatome kommt, und der Beitrag vom Adsorptiv hat die charakteristische $1/Q^2$ -Abhängigkeit.

XI Literaturverzeichnis

- /1/ G. Wedler, Adsorption, Verlag Chemie (1970)
- /2/ J. McCarroll, Surf. Sci 53, 297 (1975)
- /3/ H.P. Bonzel, Surf. Sci 68, 236 (1977)
- /4/ Kayozaburo Kambe, Proc. 2nd Intern. Conf. on
Solid Surfaces, Japan, J. Appl. Phys. Suppl. 2 Pt 2,
607 (1974)
- /5/ W. Heiland, E. Taglauer, Surf, Sci 68, 96 (1977)
- /6/ R. Gomer, Surf. Sci 70, 19 (1978)
- /7/ R. Hoogewijs, L. Fiermans, J. Vennik,
Surf. Sci 69, 273 (1977)
- /8/ H. Pfeifer, NMR, basic principles and progress,
Vol. 7, Springer Verlag, 1972
- /9/ T. Ito, Toru Kadwaki, Tomiyuki Toya, wie Lit /4/,
Seite 257
- /10/ Ü. Ankara, M. Ratschi, A. Knappwost, Vortrag B 34
auf der Bunsentagung 1978
- /11/ W. Marshall, S. Lovesey, Theory of Thermal Neutron
Scattering, At the Cleardon Press, Oxford, 1971
- /12/ M. Nielson, W. Ellenson, J. McTague, "Neutron
inelastic Scattering 1977", Vol. II, 433, IAEA
Wien (1978)
- /13/ Y. Endo, Sol. State Phys. (Japan), 11, 647 (1976)

- /14/ R. Shimizu, T. Okutani, T. Ishitani, H. Tamura,
Surf. Sci 69, 349 (1977)
- /15/ D. Glasenapp, F. Schmidt, R. Stockmeyer, H. Stortnik,
R. Wagner, "Neutron inelastic Scattering", Vol. I,
165, IAEA Wien (1978)
- /16/ G. Durcansky, D. Glasenapp, CAMAC Bulletin, 7. July 1973
- /17/ D. Glasenapp, H. Stortnik, Jül-Bericht, in Vor-
bereitung
- /18/ van Hove, Phys. Rev. 95, 249 (1954)
- /19/ W.A. Steele, The interaction of gases with solid
surfaces, Pergamon Press, 1974
- /20/ Y. Lefevre, S. Chen, S. Yip, "Neutron in elastic
scattering 1972", 445, IAEA Grenoble (1972)
- /21/ T. Springer, Springer Tracts in modern physics
64, Quasielastic Neutron Scattering (1972)
- /22/ R. Stockmeyer, Ber. Bunsenges. J.,P.,C. 80, 625 (1976)
- /23/ J.A. Janik, J.M. Janik, K. Otner, Physica 83 B
259(1976)
- /24/ H.Ewe, Habilitationsschrift, TU Braunschweig (1974)
- /25/ C.J. Wright, Chem. Soc. Faraday Trans. II, 73,
1497 (1977)
- /26/ W. Krasser, A. Renouprez, Proc. of the Int. Conf.
on Vibrations in adsorbed Layers, KFA Jülich 1978

- /27/ "International Tables" for X-Ray Crystallography
Vol. II, Kynoch Press (1959)
- /28/ W. Vielstich, Brennstoffelemente, Verlag Chemie,
Weinheim, 1965
- /29/ S. Glasstone, K.J. Laidler and H. Eyring,
Theory of Rate Processes (McGraw-Hill, New York 1941)
- /30/ E. d'Agliano, P. Kumar, W. Schaich, H. Suhl,
Phys. Rev. B11, 2122 (1975)
- /31/ K.-P. Bohnen, M. Kiwi, H. Suhl, Phys. Rev. B15,
5657 (1977)
- /32/ W. Brenning, K. Schönhammer, Z. Physik, B24, 91 (1976)
- /33/ G. Blyholder, J. Chem. Phys. 8, 3193 (1975)
C.F. Melins, J. Moskowitz, A. Mortola, M. Baillie,
M. Ratner, Surf. Sci 59, 279 (1976)
D.E. Ellis, H. Adachi, F. Averill, Surf. Sci 58,
497 (1976)
D.J.M. Fasad, A. van der Avoird, Surf. Sci 55,
291 + 313 (1975)
O. Gunnarson, H. Hjelmberg, B. Lundquist, Phys. Rev.
Lett. 37, 292 (1976)
- /34/ S. Mróz, Surf. Sci 51, 365 (1975)
K. Kristmann, G. Ertl, O. Schober, Surf. Sci 40, 61 (1975)
- /35/ K. Schönhammer, Sol. State Comm. 22, 51 (1977)
J.E. Demuth, Surf. Sci 65, 369 (1977)
- /36/ H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E. Latta, Surf.
Sci 58, 578 (1976)

- /37/ T. Nakata, J. Chem. Phys. 65, 487 (1976)
- /38/ J. Küppers, Surf. Sci. 36, 53 (1973)
- /39/ R. Stockmeyer, H. Conrad, A. Renouprez, P. Foullioux
Surf. Sci. 49, 549 (1975)
- /40/ A. Renouprez, P. Foullioux, R. Stockmeyer, H. Conrad,
G. Goeltz, Ber. Bunsenges. f.P.C. 81, 429 (1977)
- /41/ A. Renouprez, P. Fouillioux, G. Coudurier, D. Tocchetti,
R. Stockmeyer, J.C.S. Faraday Trans. I 73, 1 (1977)
C. Wright, J.C.S. Faraday Trans. II 73, 1497 (1977)
- /42/ H.G. Tompkins, Surf. Sci. 62, 293 (1977)
- /43/ J.G. McCarty, R. Madix, Surf. Sci. 54, 121 (1976)
- /44/ R. Stockmeyer, H. Stortnik, "Neutron inelastic
Scattering", Vol. II, 481, IAEA Wien (1978)
- /45/ A. Natkaniec, Dubna, priv. Mitteilung
- /46/ F. Delanaye, A. Lucas, G. Mahan, Surf. Sci 70, 629 (1978)
- /47/ M. Barber, J. Vickerman, J. Wolstenholme, Surf. Sci
68, 130 (1977)
- /48/ R. Fleischmann, H. Böhm, Electrochim. Acta 22, 1123 (1970)
- /49/ H. Böhm, Electrochim. Acta 15, 1273 (1970)
- /50/ V. Palanker, D. Sokolsky, E. Mazulevsky, E. Baybatyrov
Electrochim. Acta 22, 661 (1977)
- /51/ J. Houston, G. Laramore, R. Park, Science 185, 258 (1974)

- /52/ P. Ross, P. Stonehard, J. Catalysis, 39, 298 (1975)
- /53/ R. Levy, M. Bondart, Science 181, 547 (1973)
- /54/ S. Niemczyk, J. Vac. Sci. Technol. 14, 484 (1977)
- /55/ G. Gordeev, T. Khaidarov, JETP Lett., 23, 179 (1976)
- /56/ B. Pettinger, U. Wenning, Vortrag B26 auf der Bunsen-
tagung 1978
- /57/ W.R. Moore, H. Ward, J. Am. Chem. Soc. 80, 2909 (1958)
- /58/ D. Departie, R.L. Mills, Rev. Sci.Instr. 39, 105 (1968)
- /59/ D. White, E.Lassettre, J. Chem. Phys. 32, 72 (1960)
- /60/ J. King, S. Benson, J. Chem. Phys. 44, 1007 (1965)
- /61/ T. MacRury, Mol. Phys. 19, 337 (1970);
dito 19, 353 (1970), dito 20, 49 (1971),
dito 20, 57 (1971)
- /62/ I. Silvera, M. Nielson, Phys. Rev. Lett. 37, 1275 (1976)
M. Nielson, W. Ellenson, I. Silvera, Intern. Quantum
Conference Proc., 13 (1977)
- /63/ H. Stein, Dissertation, TH Aachen (1974)
- /64/ A. Bickermann, Dissertation, Universität Gießen (1978)
- /65/ R. Oyarzun, J. van Kranendonk, Can. J. Phys. 50
1494 (1972)
- /66/ P. Fouilloux, G. Martin, A. Renouprez, B. Maraweck,
B. Imelik, H. Pieltre, J. Catalysis 25, 212 (1972)
- /67/ R. Birgeman, J. Cordes, G. Dolling, A. Woods, Phys. Rev.
136, A 1359 (1964)

LEBENS LAUF

Geboren:

26. August 1949 in Potsdam

Eltern:

Gasmeister Rudolf Stortnik und
Sekretärin Irmgard Stortnik, geb. Büstrin

Schul Ausbildung:

1956 - 1960 Grundschule in Potsdam
1960 - 1961 Hermann-Billing-Gymnasium in Celle
1961 - 1968 Staatliches Gymnasium Kirn/Nahe

Reifeprüfung:

19. 6. 1968 am Staatlichen Gymnasium Kirn

Wehrdienst:

1. 10. 1968 - 31. 3. 1970 Grundwehrdienst als Wehrpflichtiger

Hochschulausbildung:

WS 1969/70 - SS 1975 Studium des Fachs Physik an der
Technischen Hochschule Darmstadt, danach an der
Westfälischen Wilhelms Universität, Münster

Vordiplom:

5. 1. 1972, Gesamturteil " Sehr gut "

Diplomarbeit:

Magnetisierungsmessungen an HoCl_3 und ErCl_3 , angefertigt
am Institut für Technische Physik der THD unter Anleitung
von Prof. Weber

Diplomhauptprüfung:

3. 7. 1975, Gesamturteil " Mit Auszeichnung bestanden "

Beginn der Promotionsarbeit:

1.10. 1975 im Institut für Festkörperforschung der
KFA Jülich bei Prof. Stiller